

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**



**Fakulta elektrotechnická  
Katedra mikroelektroniky**

**Ramanova spektroskopie organických polovodičů**

**Bakalářské práce**

**Iakov Elistratov**

**Vedoucí práce: Ing. Alexandr Lapos, Ph.D.**

**Praha, 2021**

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Elistratov** Jméno: **Iakov** Osobní číslo: **461220**  
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**  
Zadávající katedra/ústav: **Katedra mikroelektroniky**  
Studijní program: **Elektronika a komunikace**

## II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

**Ramanova spektroskopie organických polovodičů**

Název bakalářské práce anglicky:

**Raman Spectroscopy of Organic Semiconductors**

Pokyny pro vypracování:

1. Prostudujte teoretické základy Ramanova rozptylu a Ramanovy mikroskopie.
2. Seznamte se s obsluhou Ramanova konfokálního mikroskopu Renishaw inVia Qontor.
3. Připravte tenké filmy organických polovodičů (např. polyanilin) za různých polymerizačních podmínek a změřte jejich spektra s použitím různých vlnových délek excitačního laseru.
4. Pro připravené tenké vrstvy proveďte také AFM charakterizaci a elektrickou charakterizaci.
5. Naměřené výsledky zpracujte a vyhodnoťte.

Seznam doporučené literatury:

- [1] J. Stejskal et al., "Conducting Polymers: Polyaniline," in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015, pp. 1–44.
- [2] M. A. C. Mazzeu, L. K. Faria, A. de M. Cardoso, A. M. Gama, M. R. Baldan, and E. S. Gonçalves, "Structural and morphological characteristics of polyaniline synthesized in pilot scale," J. Aerosp. Technol. Manag., vol. 9, no. 1, pp. 39–47, Feb. 2017, doi: 10.5028/jatm.v9i1.726.
- [3] I. Šeděnková, J. Prokeš, M. Trchová, and J. Stejskal, "Conformational transition in polyaniline films - Spectroscopic and conductivity studies of ageing," Polym. Degrad. Stab., vol. 93, no. 2, pp. 428–435, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.015.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

**Ing. Alexandr Laposka, Ph.D., katedra mikroelektroniky FEL**

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **01.02.2021**

Termín odevzdání bakalářské práce: \_\_\_\_\_

Platnost zadání bakalářské práce: **30.09.2022**

Ing. Alexandr Laposka, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) práce

prof. Ing. Pavel Hazdra, CSc.  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

\_\_\_\_\_  
Datum převzetí zadání

\_\_\_\_\_  
Podpis studenta

## **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne 13.8.2021

.....

Iakov Elistratov

## **Poděkování**

Na tomto místě bych rád poděkoval svému vedoucímu práce Ing. Alexandru Laposovi, Ph.D., za jeho čas, odborné vedení, velkou podporu, trpělivost a pomoc při realizaci praktické části mé práce. Také bych chtěl poděkovat své rodině a nejbližším přátelům, kteří mi vždy byli velkou oporou po celou dobu mého studia.



## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce se zabývá využitím Ramanova mikrospektrometru ke studiu molekulární struktury organického polovodiče polyanilinu.

Teoretická část práce popisuje na základě dostupné literatury shrnutí základů Ramanova rozptylu v klasickém přiblížení, poznatky o fyzikálních principech v Ramanově spektroskopie, metodách analýzy a k tomu potřebnou instrumentaci a vlastností tenkých vrstev organického polovodiče polyanilinu. Konkrétně je pak probírán moderní Renishaw inVia Qontor Ramanův mikrospektrometr a vysvětlen jeho princip činnosti.

Praktická část je zaměřena na přípravě tenkých vrstev polyanilinu ve formě emeraldinové soli, které byly podrobně analyzovány provedením reálných laboratorních měření na Ramanově mikrospektrometru a tří různých excitačních laserů vlnových délek 830 nm, 633 nm, a 532 nm. Byla také provedena charakterizace pomocí AFM a SEM a změřeny základní elektrické vlastnosti vrstev.

## **Klíčová slova**

Ramanova spektroskopie, Ramanův posuv, organické polovodiče, polyanilin

## **Abstract**

This bachelor thesis deals with the use of Raman microspectrometer to study the molecular structure of the organic semiconductor polyaniline.

The theoretical part of the thesis describes, based on the available literature, a summary of the basics of Raman scattering in the classical approximation, knowledge of the physical principles in Raman spectroscopy, methods of analysis and the instrumentation required for this, and the properties of thin films of the organic semiconductor polyaniline. Specifically, the state-of-the-art Renishaw inVia Qontor Raman microspectrometer is then discussed and its operating principles explained.

The practical part focuses on the preparation of thin films of polyaniline in the form of emeraldine salt, which were analyzed in detail by performing real laboratory measurements on a Raman microspectrometer and three different excitation lasers of wavelengths 830 nm, 633 nm, and 532 nm. AFM and SEM characterization were also performed and the basic electrical properties of the layers were measured.

## **Keywords**

Raman spectroscopy, Raman shift, organic semiconductors, polyaniline

# Obsah

Úvod .....	1
<b>1 Ramanova spektroskopie .....</b>	<b>2</b>
1.1 Princip metody.....	2
1.1.1 Ramanův rozptyl.....	2
1.2 Ramanovo spektrum .....	4
1.2.1 Ramanovo spektrum uhlíkových materiálů .....	5
1.2.2 Vibrace molekul .....	7
1.2.3 Fluorescence .....	8
1.3 Aplikace Ramanovy spektroskopie .....	9
<b>2 Instrumentace v Ramanově spektroskopii .....</b>	<b>10</b>
2.1 Zdroj excitační energie .....	10
2.2 Disperzní prvek.....	12
2.3 Detektor .....	13
<b>3 Ramanův mikroskop .....</b>	<b>15</b>
3.1 Konfokální mikroskop .....	15
3.2 Konfokální Ramanův mikroskop.....	16
3.3 Renishaw inVia Qontor Ramanův mikrospektrometr .....	18
3.3.1 Hardwarové ovládání.....	18
3.3.2 Softwarové ovládání .....	21
<b>4 Vodivé polymery .....</b>	<b>23</b>
4.1 Polyanilin.....	23
<b>5 Ramanova spektra polyanilinových filmů.....</b>	<b>24</b>
5.1 Příprava vzorků.....	24
5.1.1 Syntéza tenkých filmů polyanilinu .....	24
5.2 Zpracování naměřených Ramanových spekter.....	25
5.2.1 Polyanilinové filmy na křemíkových podložkách.....	25
5.2.2 Vliv laserového záření na vzorek .....	38

<b>6 AFM a SEM charakterizace vrstev (morfologie vzorků).....</b>	<b>39</b>
6.1 Mikroskopie atomárních sil.....	39
6.2 Rastrovací elektronová mikroskopie .....	41
<b>7 Elektrická charakterizace vrstev .....</b>	<b>43</b>
<b>Závěr .....</b>	<b>46</b>
<b>Literatura .....</b>	<b>47</b>
<b>Příloha A. Syntéza tenkých filmů polyanilinu .....</b>	<b>50</b>
<b>Příloha B. Vnitřní vybavení Ramanova mikrospektrometru a použitého software pro práci s tímto přístrojem.....</b>	<b>52</b>
<b>Příloha C. Měření na AFM mikroskopu .....</b>	<b>54</b>
<b>Příloha D. Měření elektrických vlastností.....</b>	<b>56</b>

## Seznam použitých symbolů a zkratek

$E_1, E_2$ (eV)	energie fotonu
$\nu_0$ (Hz)	frekvence dopadajícího záření
$\nu_R$ (Hz)	frekvence rozptylového záření
$h$ (eV Hz <sup>-1</sup> )	Planckova konstanta
$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	vlnčet
$\lambda$ (nm)	vlnová délka záření
$\nu$ (Hz)	frekvence excitačního záření
$NA$	numerická apertura
$D_{xy}$	laterální rozlišení
$n$	index lomu prostředí
$\theta$	poloviční úhlová apertura
$\varphi$ (°)	úhel dopadu světelného paprsku
CCD	charge-coupled device
CMOS	complementary metal-oxide-semiconductor
IR	infrared radiation
NIR	near-infrared radiation
HeNe	Helium-Neon
ND	neutral density
SORS	Spatially offset Raman spectroscopy
LED	Light emitting diode
PANI	polyanilin
LB	leukoemeraldinová báze
EB	emeraldinová báze
PNB	báze pernigranilin
ES	emeraldinová sůl
pH	potencial of hydrogen (vodíkový exponent)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kyselina sírová
HCl	kyselina chlorovodíková
CH <sub>3</sub> COOH	kyselina octová
AFM	Atomic Force Microscope
SEM	Scanning Electron Microscope

## Seznam použitých obrázků

Obrázek 1.1: Schematické znázornění energie rozptýlených fotonů .....	3
Obrázek 1.2: Schematické znázornění Ramanova spektra .....	4
Obrázek 1.3: Základní struktury uhlíkových materiálů (grafen - vlevo, grafit - vpravo) [6]	5
Obrázek 1.4: Typické Ramanovo spektrum grafenu a grafitu [podle 7] .....	6
Obrázek 1.5: Základní struktury diamantu [podle 6] .....	6
Obrázek 1.6: Typické Ramanovo spektrum diamantu [podle 9] .....	7
Obrázek 1.7: Středů symetrie molekuly [podle 3] .....	8
Obrázek 1.8: Jablonského diagram energetických přechodů během fluorescenčního záření	8
Obrázek 2.1: Obecná schéma Ramanova spektrometru .....	10
Obrázek 2.2: Rayleighovo kritérium pro dva rozlišitelné body [podle 17] .....	11
Obrázek 2.3: Paprsek vstupující do objektivu a vyjádření vztahu pro NA [17] .....	12
Obrázek 2.4: Difrakční mřížka [5] .....	12
Obrázek 2.5: Monochromátor [5] .....	13
Obrázek 2.6: Polychromátor [podle 5] .....	13
Obrázek 3.1: Schematické znázornění konfokálního mikroskopu [31] .....	16
Obrázek 3.2: Schema konfokálního Ramanova mikroskopu [podle 17] .....	17
Obrázek 3.3: Typy skenování vzorku v různých rovinách [podle 17] .....	17
Obrázek 3.4: Ramanův mikrospektrometr Renishaw InVia Qontor .....	18
Obrázek 3.5: Excitační lasery .....	19
Obrázek 3.6: CCD detektor .....	19
Obrázek 3.7: Dispenzí prvek [podle 17] .....	20
Obrázek 3.8: Optická dráha paprsku laseru [podle 14] .....	21
Obrázek 5.1: Připravené polyanilinové filmy na křemíku (vlevo) a skle (vpravo) .....	25
Obrázek 5.2: Fotografie filmu polyanilinu připraveného za přítomnosti 0,1 M kyseliny sírové na křemíkové podložce (vlevo - celá plocha, vpravo - měřený bod) .....	26
Obrázek 5.3: Ramanovo spektrum filmu PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> připraveného za přítomnosti kyseliny sírové na křemíkové podložce s použitím laseru - 830 nm (černá čára), 633 nm (červená čára), 532 nm (zelená čára) .....	26
Obrázek 5.4: Fotografie filmu polyanilinu připraveného za přítomnosti 1 M kyseliny chlorovodíkové na křemíkové podložce (vlevo - celá plocha, vpravo - měřený bod) .....	29
Obrázek 5.5: Ramanovo spektrum filmu PANI-HCl připraveného za přítomnosti kyseliny chlorovodíkové na křemíkové podložce s použitím laseru - 830 nm (černá čára), 633 nm (červená čára), 532 nm (zelená čára) .....	29

Obrázek 5.6: Fotografie filmu polyanilinu připraveného za přítomnosti 0.5 M kyseliny octové na křemíkové podložce (vlevo - celá plocha, vpravo - měřený bod).....	32
Obrázek 5.7: Ramanovo spektrum filmu PANI-CH <sub>3</sub> COOH připraveného za přítomnosti kyseliny octové na křemíkové podložce s použitím laseru - 830 nm (černá čara), 633 nm (červená čara), 532 nm (zelená čara).....	32
Obrázek 5.8: Ramanovo spektrum filmů PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , PANI-HCl a PANI-CH <sub>3</sub> COOH s použitím laseru 830 nm.....	35
Obrázek 5.9: Ramanovo spektrum filmů PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , PANI-HCl a PANI-CH <sub>3</sub> COOH s použitím laseru 633 nm.....	36
Obrázek 5.10: Ramanovo spektrum filmů PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , PANI-HCl a PANI-CH <sub>3</sub> COOH s použitím laseru 532 nm.....	37
Obrázek 6.1: AFM charakterizace povrchu filmu PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	39
Obrázek 6.2: AFM charakterizace povrchu filmu PANI-HCl.....	40
Obrázek 6.3: AFM charakterizace povrchu filmu PANI-CH <sub>3</sub> COOH.....	40
Obrázek 6.4: SEM charakterizace povrchu filmu PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	41
Obrázek 6.5: SEM charakterizace povrchu filmu PANI-HCl.....	41
Obrázek 6.6: SEM charakterizace povrchu filmu PANI-CH <sub>3</sub> COOH.....	42
Obrázek 7.1: Fotografie vzorků Micrux s nanosenou vrstvou polyanilinu .....	43
Obrázek 7.2: V-A charakteristika PANI dopovaného sírovou kyselinou .....	44
Obrázek 7.3: V-A charakteristika PANI dopovaného chlorovodíkovou kyselinou .....	44
Obrázek 7.4: V-A charakteristika PANI dopovaného octovou kyselinou.....	45
Obrázek 7.5: Závislost odporu vrstvy na teplotě.....	45
Obrázek A.1: Míchání roztoků .....	50
Obrázek A.2: Čištění vzorků v čističce .....	50
Obrázek A.3: Připravené vodní roztoky a vzorky v prázdné baňce .....	51
Obrázek A.4: Barevní změny během polymerizace PANI-HCl.....	51
Obrázek B.1: Vnitřní vybavení Renishaw inVia Qontor Ramanova spektrometru .....	52
Obrázek B.2: Softwarové prostředí WiRe™.....	52
Obrázek B.3: Ramanovo spektrum bez fitování píků.....	53
Obrázek B.4: Ramanovo spektrum s fitování píků.....	53
Obrázek C.1: Pracoviště pro měření s mikroskopem AFM Ntegra NT-MDT .....	54
Obrázek C.2: Nastavení paprsku laseru.....	54
Obrázek C.3: Softwarové prostředí pro živé sledování pohybu hrotu .....	55
Obrázek C.4: Softwarové prostředí pro nastavení parametrů měření .....	55
Obrázek D.1: Hrotová měřicí stanice CASCADE MicroTech M150 .....	56

Obrázek D.2: Parametrický analyzátor Agilent 4156C .....	56
Obrázek D.3: Měření vodivosti filmu PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> na elektrodách Micrux .....	57
Obrázek D.4: Měření vodivosti filmu PANI-HCl na elektrodách Micrux .....	57
Obrázek D.5: Měření vodivosti filmu PANI-CH <sub>3</sub> COOH na elektrodách Micrux .....	58
Obrázek D.6: Softwarové okno aplikace Agilent EasyExpert pro měření V-A charakteristiky .....	58



## **Seznam použitých tabulek**

Tabulka 5.1: Ramanův posuv PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (vlastní měření a převzata z literatury).....	28
Tabulka 5.2: Ramanův posuv PANI-HCl (vlastní měření a převzata z literatury).....	31
Tabulka 5.3: Ramanův posuv PANI-CH <sub>3</sub> COOH (vlastní měření a převzata z literatury) ..	34

# Úvod

Optické spektroskopické metody se v současné době používají k získání informací o elektronických a vibračních stavech v dopovaném i nedopovaném stavu a o povaze strukturních defektů ve vodivých polymerech. Ramanova spektroskopie je jednou z metod vibrační molekulové spektroskopie, která se používá k chemické identifikaci materiálů obsažených ve vzorku.

Jednotlivé spektrální linie v molekulových spektrech vznikají při absorpci, emisi nebo rozptylu fotonů v souvislosti se změnou energie molekuly. Na rozdíl od atomové spektroskopie se energie molekuly může měnit nejen jako důsledek elektronových přechodů, ale také při rotačních a vibračních změnách stavů molekuly. Molekulová spektra jsou mnohem složitější než atomová, ale zároveň obsahují více informací o různých vlastnostech studované látky. Vibrační spektra vzorku pak vykazují rysy příslušející rotačním přechodům, které doprovázejí excitaci vibračních stavů.

Cílem této práce je seznámit čtenáře se základy Ramanovy spektroskopie, popsat Ramanův jev a provést podrobnou rešerši komponent spektroskopických přístrojů, následovně provést praktické ověření této metody na syntézovaných vzorcích, zaměřit se na problematiku dopování vodivých polymerů a popsat jeho vliv na morfologie povrchu a elektrickou vodivost materiálů.

Cíle této práce:

- Studium teoretických základů Ramanovy spektroskopie a její aplikace pro analýzu tenkých vrstev organických polovodičů
- Pro vybraný organický polovodič provést jeho syntézu a vytvořit sadu testovacích vzorků
- Připravené vzorky analyzovat pomocí Ramanova spektrometru a výsledky porovnat s výsledky publikovanými v posledních letech
- Provést AFM, SEM a základní elektrickou charakterizace

# 1 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je analytická nedestruktivní metoda, která se řadí mezi optické metody. Optické metody obecně využívají reakce elektromagnetického záření a konkrétně Ramanova spektroskopie je metoda, založená na změně záření při průchodu vzorkem a poskytuje informace o vnitromolekulárních a mezimolekulárních vibracích. Muže přinést doplňující poznatky o reakci a tím poskytuje spektrální charakteristiku specifických vibrací molekuly, což představuje informaci pro identifikaci látky. Také dokáže poskytnout navíc i doplňující informaci o módech za nižších frekvencí a o vibracích a tím je možné získat informace o krystalické mřížce a páteřní struktuře molekuly. Ramanova spektroskopie má rychlý průběh, jehož výsledkem je Ramanovo spektrum, pomocí kterého zjišťujeme kvalitativní i kvantitativní informace o zkoumané látce. Analyzovaná látka může být původem anorganická i organická a ve skupenství plynném, kapalném nebo pevném [1][4].

## 1.1 Princip metody

Podstatou principu Ramanovy spektroskopie je ozáření vzorku monochromatickým zářením z laserového zdroje, na základě kterého vzniká rozptyl záření a současné změny vibračních a rotačních stavů molekul vzorku. Při interakci záření s molekulami ve vzorku se většina fotonu rozptýlí se stejnou energií jako dopadající fotony, ale malé množství těch fotonu se rozptýlí při odlišné frekvenci, než je frekvence dopadajících fotonu. Znamená to, že energie alespoň jedné z částic nezůstane zachována. Tento proces se nazývá neelastický rozptyl nebo Ramanův jev.

Neelastický rozptyl byl předpovězen v roce 1923 rakouským fyzikem Adolfem G. S. Smekalem a potvrdil jej o několik let později v roce 1928 indický fyzik Sir Chandrasekhara Venkata Raman pomocí rozptylu slunečního záření na molekulách vody. V roce 1930 Sir Raman obdržel za experimentální objev Ramanova jevu Nobelovu cenu za fyziku. Ten jev umožňuje získat vibrační signaturu molekuly, a tak můžeme poznat její strukturu a způsob interakce s ostatními molekulami v okolí [2].

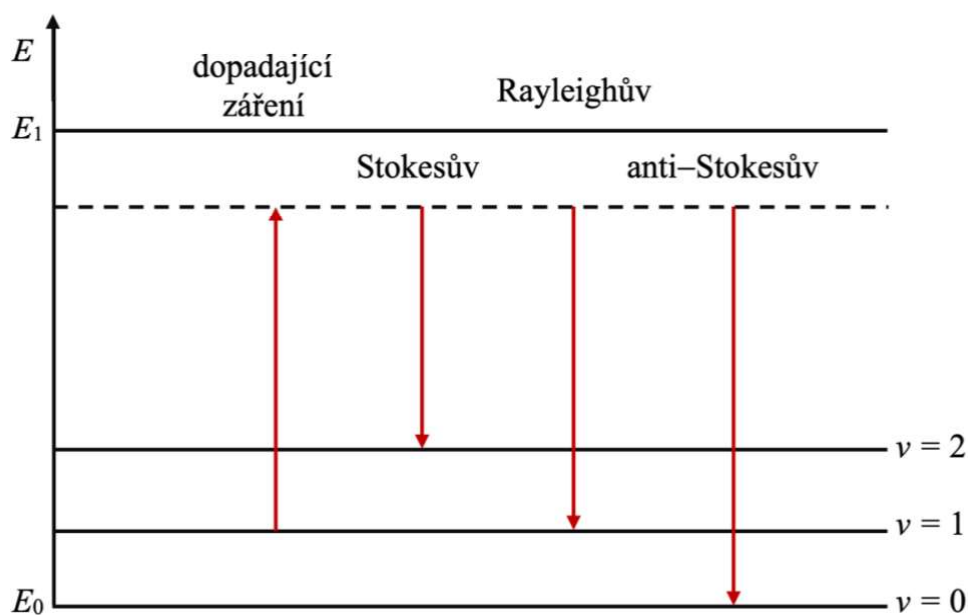
### 1.1.1 Ramanův rozptyl

Ramanův rozptyl je neelastický rozptyl fotonů molekulárními vazbami, kde je podstatou zářivý dvoufotonový přechod mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekuly, které mají energie  $E_1$  a  $E_2$ , vyvolány interakcí s fotonem dopadajícího záření o frekvenci  $\nu_0$ .

provázeny vyzářením fotonu rozptylového záření o frekvenci  $\nu_R$ . Můžeme to představit jako absorpci dopadajícího záření v závislosti na jeho měnící se frekvenci. Celý proces může být formálně považován za excitaci molekuly z výchozího stavu do širšího pásma nevlastních stavů s navazujícím návratem do nižšího energetického stavu, kdy čistá energetická změna je nesena rozptylovým fotonem za splnění podmínky zachování energie:

$$h\nu_R = h\nu_0 \pm (E_1 - E_2). \quad (1.1)$$

V tomto případě rozptylu je malá část dopadajících fotonů ( $\sim 1$  z  $10^7$ ) interaguje s molekulami tak, že jim část energie předá a je pak provozován na nižší energii. Energetický rozdíl mezi dopadajícími a rozptýlenými fotony je Ramanův posun a odpovídá energii molekulárních vibrací. Hodnota Ramanova posunu je nezávislá na energii (vlnové délce) laseru. Takto rozptýlené fotony tvoří záření o nižších frekvencích a je to Stokesův rozptyl. Jiné dopadající fotony mohou naopak přijímat energii od molekul, pokud ty jsou v excitovaném stavu, a při přechodu na vyšší energetický virtuální stav mohou uvolňovat do konečného energetického stavu, který je nižší, než byl počáteční. Důsledkem je záření o kratší vlnové délce označované jako anti-Stokesův rozptyl. Složka záření rozptýlená bez frekvenční změny se nazývá Rayleighův rozptyl (Obr. 1.1). Detekce těchto rozptýlených fotonů poskytuje spektrum Ramanových pásů, z nichž každý je charakteristický pro konkrétní molekulární vazbu [2][3].



Obrázek 1.1: Schematické znázornění energie rozptýlených fotonů

## 1.2 Ramanovo spektrum

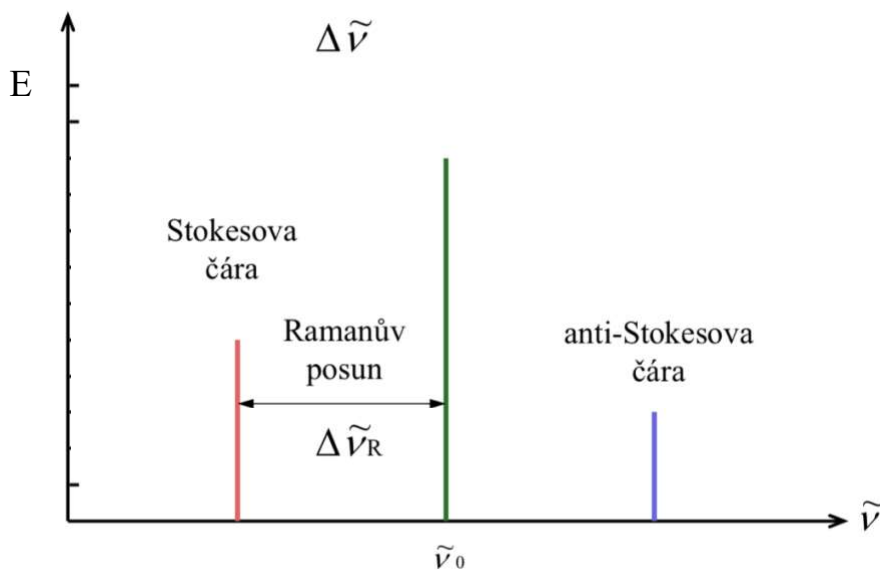
Ramanovo spektrum je vibračním spektrem molekuly a vyjadřuje intenzitu rozptýlených fotonů, která odpovídá rozdílu energií mezi rozptýleným a excitačním zářením, v závislosti na vlnové délce (Obr. 1.2). Čárám Ramanova spektra lze přiřadit určité vibrace v molekulách vzorku. Intenzita signálu je úměrná polarizovatelnosti molekuly při odpovídající vibraci vazby nebo seskupení vazeb [2].

Pro lepší přehled jednotlivých spekter používáme závislost intenzity záření na vlnočtů - převrácených hodnotách vlnových délek, což je počet vln na jednotku délky. Pro jejich přepočítání lze využít rovnici:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \quad (1.2)$$

kde  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) je vlnočet - udává počet vln připadajících na dráhu 1 cm,  $\lambda$  je vlnová délka záření [3].

Intenzita Ramanových spekter je stejně jako intenzita rozptýleného záření nepřímo úměrná vlnovému číslu dopadajícího záření. Ramanovy linie jsou rozloženy symetricky na obou stranách excitační frekvence kolem čar Rayleighova rozptylu (ve Stokesově a v anti-Stokesově oblasti). V praxi jsou však měřena spektra pouze v oblasti Stokesova rozptylu, a to s ohledem na nutnost odfiltrovat Rayleighův rozptyl. Anti-Stokesovy čáry pak mají mnohem nižší intenzitu než Stokesovy a vznikají za normální teploty pouze u vibracích s vlnočtem do  $700 \text{ cm}^{-1}$ .



Obrázek 1.2: Schematické znázornění Ramanova spektra

Z hlediska kvalitativní informace můžeme srovnávat naměřená spektra různých vzorků s databází spekter, a tak určovat neznámé látky. Ramanovo spektrum je pro identifikaci materiálu výborným „otiskem prstů“, zejména je-li při porovnávání změřených a databázových dat dodržena podmínka, že Ramanova spektra byla získána pro stejný fyzikální stav látky. Různě rozsáhlé databáze spekter jsou dostupné komerčně, avšak často je vhodné vytvářet jednoúčelové knihovny spekter zpracováním vlastních naměřených dat.

Ramanova spektra se dále využívají i z hlediska kvantitativní analýzy. Vzorky mohou být změřeny ve skleněných a některých dalších transparentních dózách a obvykle není potřeba provádět žádnou speciální úpravu vzorku. Optické materiály, které používáme v Ramanově spektroskopii nejsou tak citlivé na vlhkost. Ale mnohem časově náročnější a pracnější než provádění samotných měření spekter je následné zpracování a hodnocení naměřených dat [2][3][5].

### 1.2.1 Ramanovo spektrum uhlíkových materiálů

V této podkapitole budou ukázána a popsána Ramanova spektra různých materiálů na bázi uhlíku.

Grafen je materiál vytvořený z jedné vrstvy atomů uhlíků, které jsou uspořádány do pravidelné struktury šestiúhelníku. Je téměř neustále zkoumán pro své výjimečné vlastnosti, ať už mechanické, optické nebo elektrické. Vrstva grafenu je považována za dvourozměrnou strukturu a tím tvoří základ pro vytvoření různých uhlíkových struktur v jiných dimenzích. Běžné přirozeně alotropy uhlíku  $sp^2$  a  $sp^3$  se vyskytují v různých krystalografických formách podobných grafitu a diamantu: hexagonální grafit a krychlový diamant (Obr. 1.3 a Obr. 1.5) [6].

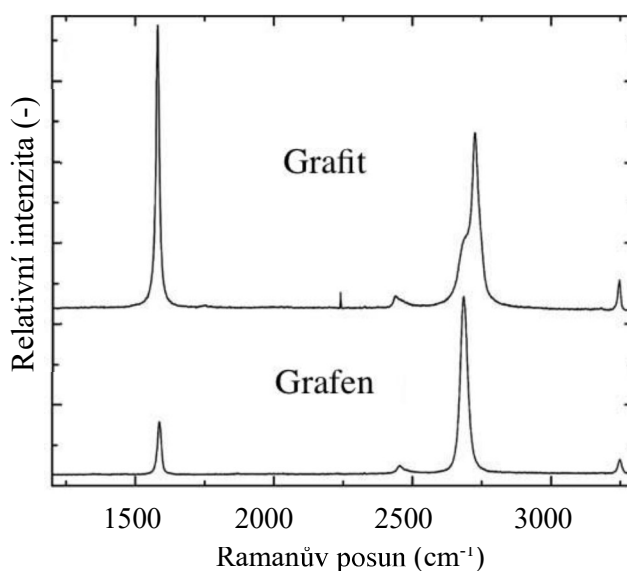


Obrázek 1.3: Základní struktury uhlíkových materiálů (grafen - vlevo, grafit - vpravo) [6]

Mezi základní vibrační módy, které pozorujeme v Ramanově spektru všech uhlíkových materiálů, jsou píky D, G a 2D. Jejich pozice a parametry (intenzita, vlnočet, šířka píku) jsou ovlivněny dalšími faktory, jako je počet grafenových vrstev, napětí a budicí výkon laseru. Dalším důležitým módem je skupina pásů RBM (dýchací mód), který se

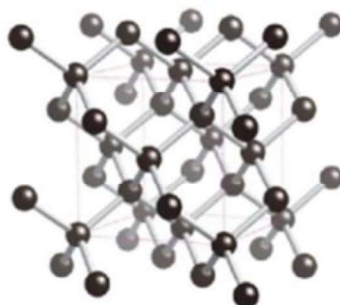
vyskytuje jen v Ramanových spektrech uhlíkových nanotrubiček.

D-pík se nachází přibližně na hodnotě  $1350\text{ cm}^{-1}$  a jeho přítomnost ve spektru značí defekty, jehož intenzita odráží míru poškození struktury grafenu. Kvalitní grafenové vrstvy ve svých spektrech ten pík nemají. G-pík se vyskytuje přibližně na  $1590\text{ cm}^{-1}$  a 2D-pík na pozici asi  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Přesné polohy píků a jejich tvary vždy závisí na substrátu, na kterém máme grafen umístěny. Posuv 2D-píku k vyšším hodnotám je způsoben napětím mezi grafenovou vrstvou a substrátem. U jedné vrstvy grafenu pozorujeme větší intenzitu 2D-píku než G-píku (Obr. 1.4). Ramanovo spektrum krystalického grafitu je téměř shodné se spektrem grafenu [7].



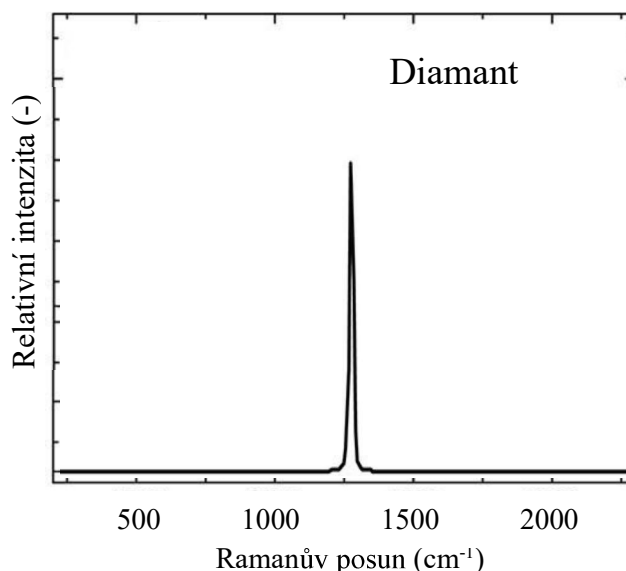
Obrázek 1.4: Typické Ramanovo spektrum grafenu a grafitu [podle 7]

Diamant je polymorf čistého krystalického uhlíku a má krychlovou soustavu se symetrií. Tetraedrické uspořádání atomů je příčinou nejvyšší tvrdosti mezi všemi přírodními materiály [8].



Obrázek 1.5: Základní struktury diamantu [podle 6]

Nejvýraznějším rysem Ramanova spektra prvního řádu diamantu je ostrý dominantní pík v oblasti 1333 cm (na Obr. 1.6), a to protože čtyřboká mřížka je symetrická a všechny atomy uhlíku a spojovací vazby jsou ekvivalentní. Další módy se vyskytují ve spektru diamantu se zmenšující se krystalinitou, konkrétně G-pík a široké pásy asi na 500 cm<sup>-1</sup> a 1200 cm<sup>-1</sup> [9].



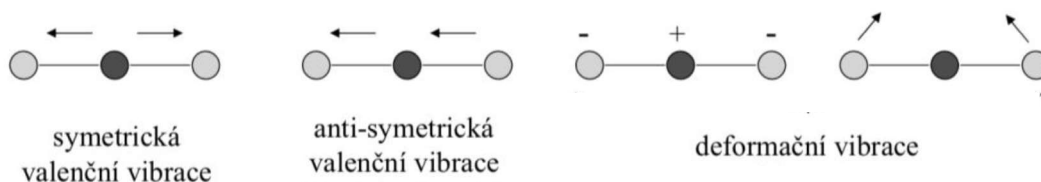
Obrázek 1.6: Typické Ramanovo spektrum diamantu [podle 9]

### 1.2.2 Vibrace molekul

Pro zobrazení Ramanové linie ve spektru je nutné, aby při vibraci docházelo ke změně tensoru polarizovatelnosti molekuly. Polarizovatelnost popisuje deformovatelnost elektronové hustoty v okolí molekuly působením elektrického pole generovaného fotonem. Intenzita pásů Ramanova spektra je úměrná druhé mocnině změny polarizovatelnosti během vibračního pohybu [3][4].

U malých molekul mohou být Ramanovy a infračervené aktivity spektra často určeny jednoduchou kontrolou typu vibrací (Obr. 1.7). U molekul, které mají střed symetrie, pravidlo vzájemného vyloučení uvádí, že jak v Ramanově, tak v infračerveném spektru nemohou být aktivní žádné vibrační módy. U molekul se středem symetrie vibrace jsou inaktivní v infračerveném spektru, ale v Ramanově spektru jsou aktivní. A naopak u anti-symetrických vibrací je Raman inaktivní, ale může být aktivní IR, protože může dojít ke změně dipólového momentu. U molekul bez centra symetrie mohou být některé vibrační módy aktivní v Ramanově i IR spektru. Molekuly, které nemají střed symetrie, mohou mít jiné vhodné prvky symetrie, takže některé vibrační módy budou aktivní pouze v Ramanově nebo pouze v IR spektru [3][4].





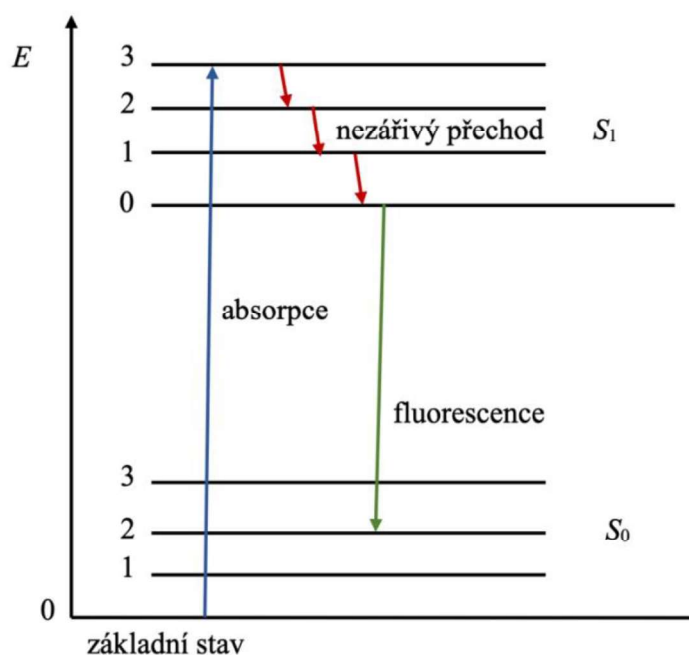
Obrázek 1.7: Středů symetrie molekuly [podle 3]

### 1.2.3 Fluorescence

Fluorescenční interference hraje velkou roli v Ramanově spektrometrii a se jedná o doprovodný jev, který vzniká při měření Ramanových spekter a může být důsledkem analyzované sloučeniny nebo fluorescenčních nečistot ve vzorku.

Je to absorpční proces, který způsobuje excitaci molekul do vyššího energetického stavu, který vyžaduje fotony s vyšší energií. Fluorescenční záření je poté emitováno, zatímco molekuly se uvolňují zpět na nižší energetickou úroveň. Tento jev silně závisí na excitační vlnové délce a objevuje se pouze na určité frekvenci.

Jablonského diagram popisuje postupné uvolňování záření a přechod molekuly z vyšších excitovaných stavů do počátečního energetického stavu. Následující diagram na Obr. 1.8 ukazuje, jak dochází k fluorescenci v důsledku relaxace určitých excitovaných elektronů molekuly [5][10].



Obrázek 1.8: Jablonského diagram energetických přechodů během fluorescenčního záření

Z diagramu je vidět, že poté, co elektron absorbuje vysokoenergetický foton, dochází ke změně vibračního a rotačního stavu molekuly a je systém excitován na vyšší energetickou hladinu. Molekula vibračně relaxuje a se postupně uvolňuje z excitovaného stavu a ve formě fotonu vyzařuje fluorescenční záření o delší vlnové délce [5][10].

Podle Stokesova zákona je frekvence fluorescenčního záření vždy menší nebo stejná jako frekvence excitačního záření. Stokesovy čáry ve fluorescenci jsou tedy ty, které odpovídají Stokesovému zákonu, a anti-Stokesovy čáry jsou ty, které mu odporují. Tato nomenklatura byla také přijata i pro Ramanův jev [2].

### **1.3 Aplikace Ramanovy spektroskopie**

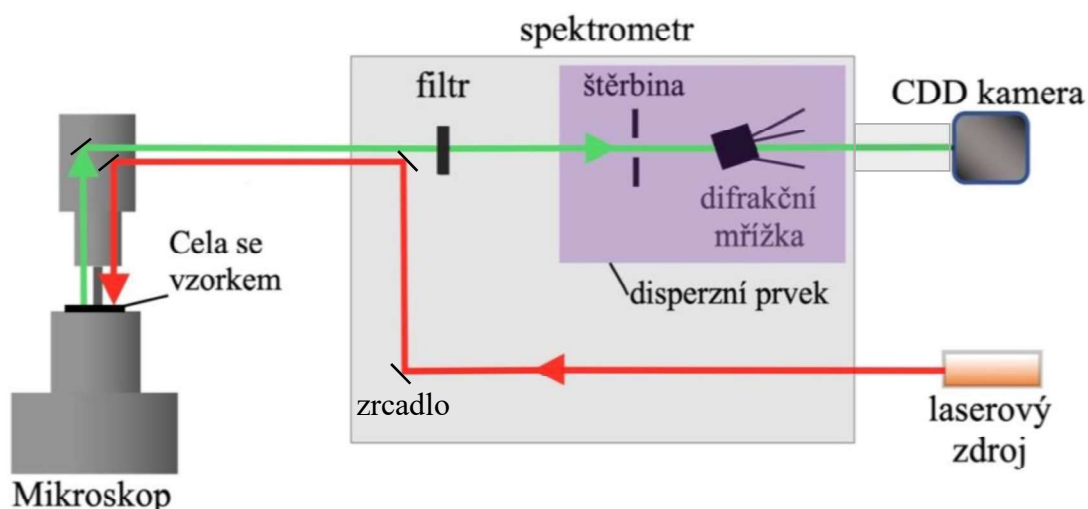
V praxi se uplatňuje v nejrůznějších oblastech, například pro analýzy v přírodních vědách, ve farmaceutickém, kosmetickém či chemickém průmyslu, dále se aplikuje v geologii, také pro rozbory uměleckých děl a kovových slitin. Ramanova spektroskopie je vhodná pro analýzu struktury i ke stanovení složek vzorku. Tato metoda poskytuje strukturní informace o analyzovaných organických i anorganických látkách ve všech skupenstvích. Používá se při analýze pevných látek (krystalické i amorfny materiály, kovy, polovodiče, polymery atp.), kapalin (čisté látky, roztoky vodné i nevodné), plynů, povrchů nebo biologických systémů. Pomocí měření molekulárních vibrací podává informace o chemickém složení a morfologii zkoumaného materiálu s velmi vysokým rozlišením a poskytuje zejména přesný topografický profil povrchu.

Na rozdíl od infračervené spektroskopie lze pomocí Ramanovy spektroskopie provést charakterizace technicky významné prvkových materiálů (uhlíkových materiálů jako grafitické vrstvy, saze, přírodní i umělé diamanty a křemíkových materiálů). Umožňuje široké využití pro strukturní analýzu (rozlišení polymorfů, velikosti krystalů, kvantitativní analýzu směsí účinných a pomocných látek, studium nanočástic), složení, čistotu, mechanické vlastnosti látky. Systém je velmi citlivý na různé změny v materiálu, tím dokáže provést diagnostiku defektu, mechanických pnutí, jemných posuvu.

Ramanovo spektrum v celém rozsahu poskytuje informace nejen o identitě, složení, struktuře a konformaci biologických vzorků, ale také o interakcích mezi makromolekulami, například interakce DNA - protein nebo protein-lipid [4][5].

## 2 Instrumentace v Ramanově spektroskopii

Spektrometr je obdobný přístroj, který používají všechny spektroskopické techniky a měří charakteristické vlastnosti záření rozptylového, emitovaného nebo absorbovaného molekulami. Základní uspořádání Ramanova spektrometru ukazuje Obr. 2.1. Excitační monochromatické záření, kterým je zejména laser se stabilizovanou vlnovou délkou, je zaostřeno pomocí objektivu mikroskopu do malého místa vzorku a nejmenší možná velikost tohoto excitovaného objemu je dána Rayleighovým kritériem. Filtr odstraní záření o stejné vlnové délce jaké má laserový paprsek a ponechá jen nepružně rozptýlené záření odlišné vlnové délky (s Ramanovým posunem). Spektrální informace je pak analyzována disperzním prvkem (ten rozdělí záření podle vlnové délky), a dále rozdělené fotony dopadají na detektor (CCD kamera), který detekuje intenzitu dopadajícího záření v závislosti na vlnové délce. Z naměřených hodnot výsledkem je spektrum zobrazující intenzitu záření u každé vlnové délky [5].



Obrázek 2.1: Obecná schéma Ramanova spektrometru

### 2.1 Zdroj excitační energie

Zdrojem monochromatického záření se nejčastěji používá plynový laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), který zajistí intenzivní záření, protože Ramanův rozptyl je velmi slabý. Intenzita Ramanova rozptylu je úměrná  $\nu^4$ , kde  $\nu$  je frekvence excitačního záření. Laser má úzké spektrální čáry, velmi intenzivní a koherentní

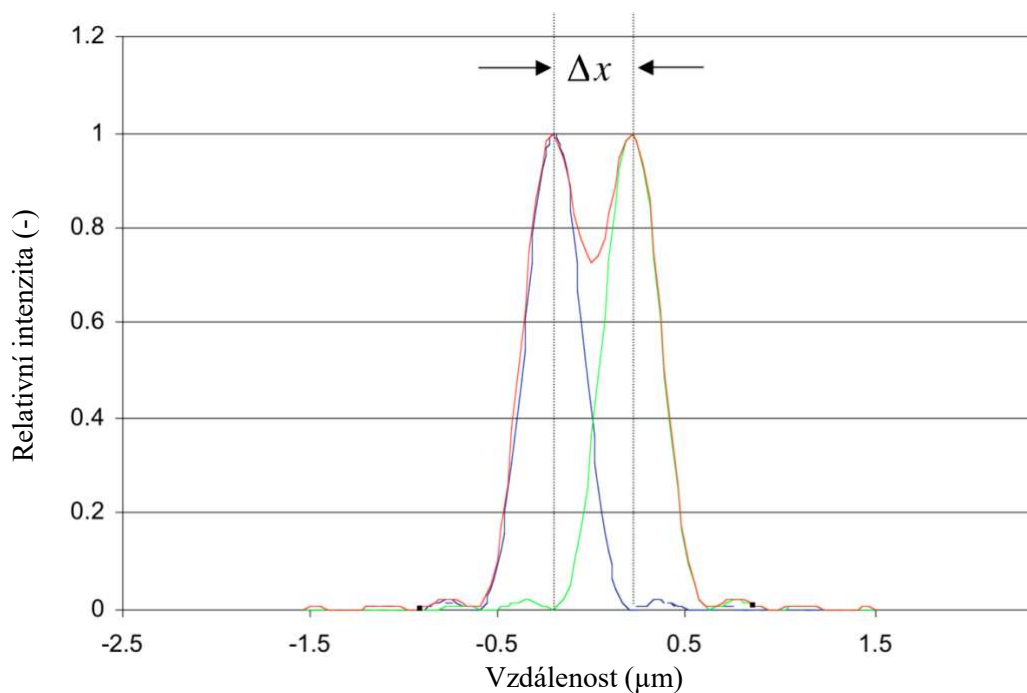
paprsek (průměr svazku cca 1 mm, divergence 0,6 mrad), a používá výkon nejčastěji 0,2-4 W, výjimečně i více než 10 W [5].

Velikost zaostřeného bodu laserem nemusí nutně definovat laterální prostorové rozlišení Ramanova systému. Laterální prostorové rozlišení je často diskutováno z hlediska Rayleighova kritéria. Podle Rayleighova kritéria kratší vlnová délka budoucího záření je spojena s vyšším laterálním rozlišením a to bez ohledu na kvalitu laserového záření a vlnplochu nebo velikost paprsku (1.3):

$$\Delta x = 0,61 \cdot \lambda / NA_{obj}, \quad (2.1)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka,  $NA$  je numerická apertura použitého objektivu a  $\Delta x$  je laterální rozlišení pro veličinu  $\lambda$ . Hodnota  $\Delta x$  uvádí vzdálenost mezi dvěma rozlišitelnými body (Obr. 2.2).

Rayleighovo kritérium vyžaduje, aby vzdálenost mezi dvěma bodovými zdroji světla stejné intenzity byla větší než vzdálenost od maxima k minimu prvního vzdušného disku. K úplné diskriminaci dvou sousedních materiálů dochází při dvojnásobku Rayleighova kritéria [17].

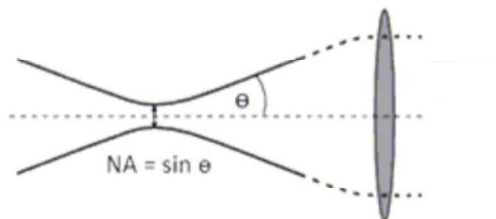


Obrázek 2.2: Rayleighovo kritérium pro dva rozlišitelné body [podle 17]

Rayleighovo kritérium také uvádí důležitost numerické apertury, která ukazuje účinnou světelnost objektivu, a je ovlivněna indexem lomu prostředí mezi objektivem a vzorkem. Je to bezrozměrné číslo, které lze vyjádřit zápisem (2.2):

$$NA = n \cdot \sin \theta, \quad (2.2)$$

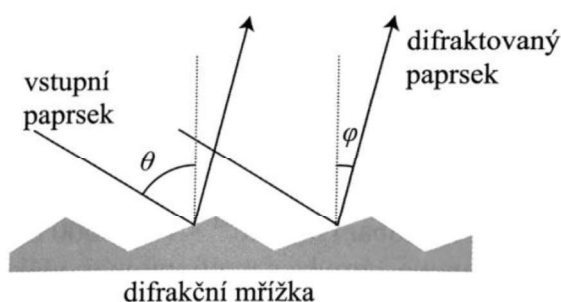
kde  $n$  je index lomu prostředí před objektivem a  $\theta$  je polovina vrcholového úhlu kužele paprsků vstupujících do objektivu (jeho poloviční úhlová apertura) (Obr. 2.3):



Obrázek 2.3: Paprsek vstupující do objektivu a vyjádření vztahu pro NA [17]

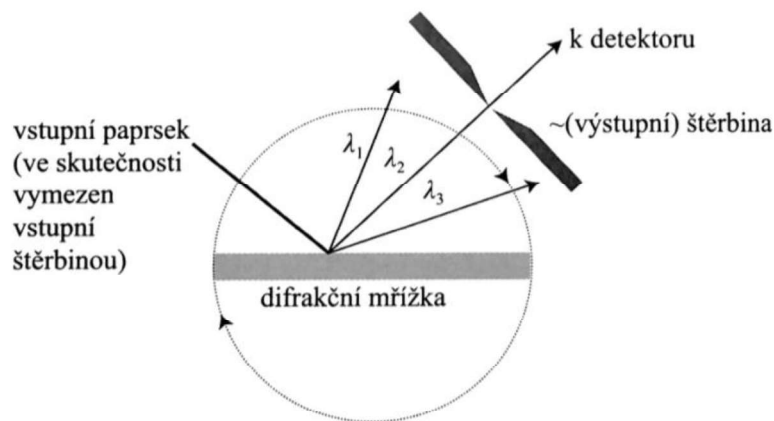
## 2.2 Disperzní prvek

Disperzním prvkem ve většině absorpčních spektrometru je difrakční mřížka, která umožňuje prostorové oddělit záření různých vlnových délek jako důsledek difrakce světla. Je tvořena skleněnou nebo keramickou deskou, kde jsou vyryty drážky pokryté reflexním povlakem. Mřížka působí interference mezi vlnami odráženými od jejího povrchu. Když polychromatický paprsek dopadá na povrch pod úhlem  $\theta$ , několik světelných paprsků o různých vlnových délkách se objevuje pod různými úhly  $\varphi$  (Obr. 2.4).



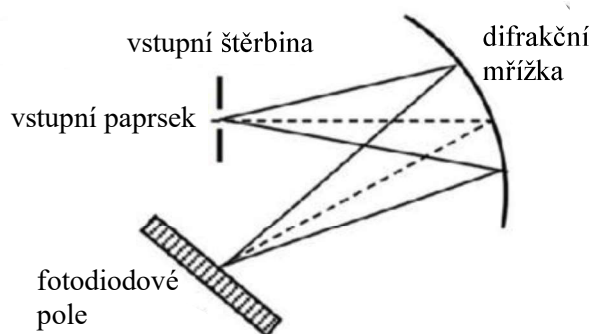
Obrázek 2.4: Difrakční mřížka [5]

V monochromátoru (Obr. 2.5) záření prochází úzkou výstupní štěrbinou, která umožňuje, že na detektor dopadá pouze velmi úzký interval vlnových délek. Při použití monochromátoru zaznamenáváme absorpční spektrum „bod po bodu“ a tím získáme odezvy v jednotlivých polohách mřížky vůči detektoru.



Obrázek 2.5: Monochromátor [5]

V polychromátoru (Obr. 2.6) se nepoužívá výstupní štěrbinou a vybraný rozsah vlnových délek je simultánně snímán řadou detektorů nebo detektorovým polem [5].



Obrázek 2.6: Polychromátor [podle 5]

## 2.3 Detektor

Detektor je zařízení, které převádí dopadající záření na energii elektrického signálu a využívá fyzikálního jevu známého jako fotoefekt. Muže být jednokanálový, nebo mnohokanálový, s velkým počtem pixelů uspořádaných v jednorozměrné řadě (diodová pole), nebo ve dvojrozměrném poli (detektory CCD, CMOS). Důležitou vlastností detektoru je jeho kvantová účinnost, která vyjadřuje procento detekovaných fotonů z celkového počtu dopadajících na detektor fotonů.

CCD (Charge-Coupled Device) detektor je tvořen několika miliony malých fotodiodových detektorů. Pomocí detektoru CCD je možné detekovat simultánně záření v širokém rozsahu vlnových délek, která se objevuje na výstupu monochromátoru či

polychromátoru. Detektor CCD se využívá velmi široce jako snímač obrazu a detektor v řadě absorpčních a emisních spektrometrech a v Ramanových spektrometrech [5].

## 3 Ramanův mikroskop

### 3.1 Konfokální mikroskop

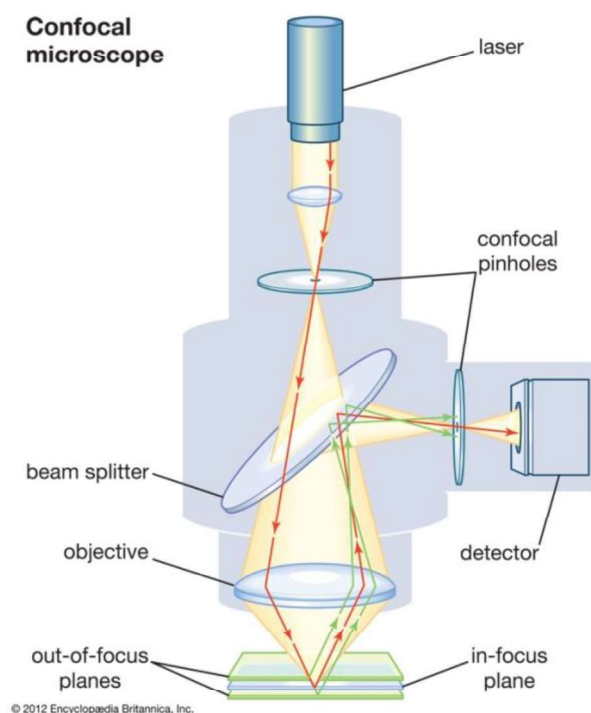
Konfokální mikroskopie je charakterizována lepším rozlišením ve směru kolmém k rovině pozorování, potlačením rušivého záření z nezaostřených částí studovaného vzorku a kontrastem vyšším než u ostatních metod. Konfokální mikroskopie umožňuje snímání sérií optických řezů, které jsou navíc přesně slícované a jejichž skládáním lze rekonstruovat pozorovaný objekt ve 2,5D projekci a provést analýzu mikroskopických struktur. To souvisí s vysokými nároky na komplexní provoz, konkrétně s technickým vybavením a výkonem PC. Předností a zároveň omezením metody je využití laserového zdroje záření, protože intenzivní osvětlení vzorku přispívá k tepelnému namáhání, což vede k degradaci vzorku nejen v místě snímání, ale i v místech kam paprsek prochází k místu zaostření [11][12][13].

Při pozorování v konfokálním mikroskopu (Obr. 3.1) je zkoumaný vzorek ozářen laserovým paprskem zaostřeným na tzv. první konfokální clonku, kterou objektiv mikroskopu zobrazí do bodu uvnitř vzorku. Odtud záření odražené vzorkem nebo emitované fluorescencí prochází zpět přes objektiv a tvoří další obraz této bodové clonky v zadní ohniskové rovině, kde je umístěna druhá konfokální clonka. Protože fotonásobič se nachází až za konfokální clonkou, ta zabrání průchodu záření z nezaostřených míst a tak odstraní příčinu rozmazání obrazu při pozorování tlustších vzorků klasickým optickým mikroskopem [11][12][13].

Konfokální mikroskopie má hodně výhod, včetně zvýšení optického rozlišení a kontrastu obrazu vzorku, usnadnění rekonstrukce 3D obrazů, umožňující sběr sériových optických řezů buněk, a tím se dozvědět jakou vzájemnou polohu mají různé komponenty, a využití v mnoha biologických oblastech, např. v buněčné a molekulární biologii a ve fyziologii. Omezení konfokální mikroskopie zahrnují hloubku zobrazení v tlustých vzorcích a náklady ve srovnání s konvenčními mikroskopy. Problémy fluorescenční sondy a fototoxicity vlastní konvenční fluorescenční mikroskopii jsou také přítomny v konfokální mikroskopii. Technologie pro mikroskopii jsou slibné a stále se zdokonalují. Digitální obrazy sérií optických řezů implementují data vhodná pro kvantitativní analýzu i pro počítačové trojrozměrné rekonstrukce velkých oblastí povrchu [11][12][13].

Konfokální mikroskop je zvláště vhodný pro nově vznikající aplikace v mikro a nano technologických oblastech, které kladou vyšší nároky na moderní způsoby bezkontaktního měření a kontrolu struktury materiálu, velmi jemných spojů a také na kontrolu drsnosti povrchů se submikronovou rozlišovací schopností ve 3D [14].



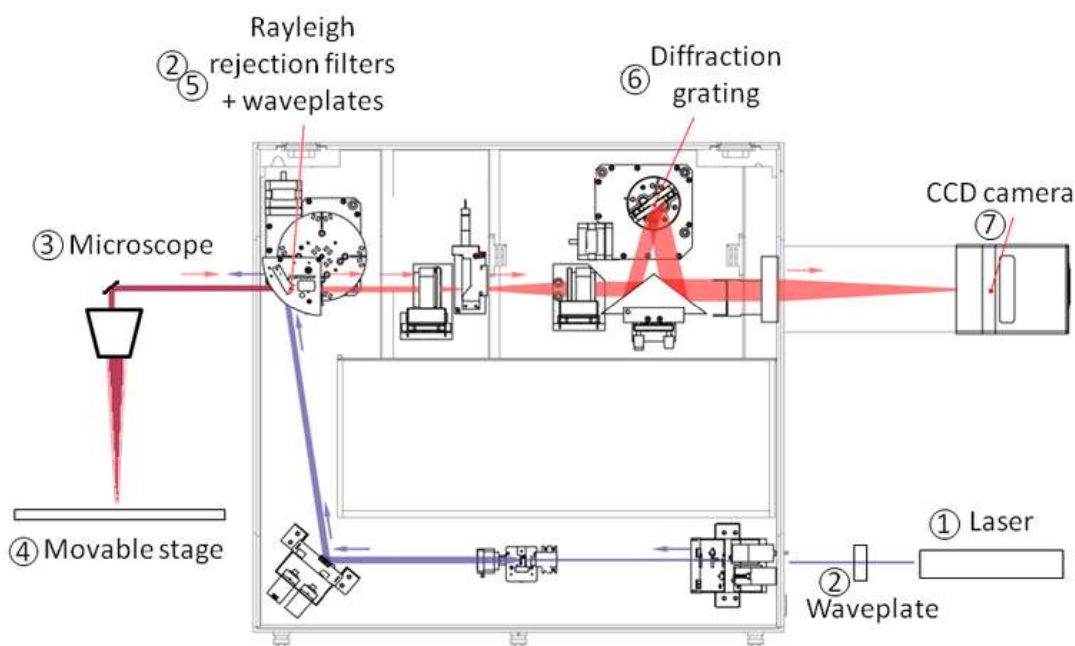


Obrázek 3.1: Schematické znázornění konfokálního mikroskopu [31]

### 3.2 Konfokální Ramanův mikroskop

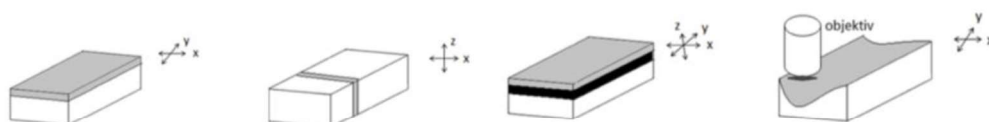
Konfokální Ramanova mikroskopie integruje Ramanovou spektroskopie a standardní zobrazovací optickou techniku do jednoho systému (Obr. 3.2), který umožňuje dosažení vysokého rozlišení mikroskopické a citlivosti spektroskopické metody. Tento nástroj nám umožňuje vizualizovat vzorek pod sondou při různém zvětšení a provádět Ramanovou analýzu na mikroskopické úrovni. Prostorové rozlišení systému závisí na laserovém zdroji, vlnové délce a typu objektivu mikroskopu zvoleného pro analýzy [15][16][17].

Počátky této metody jsou datovány ještě ke konci minulého století, kdy byl poprvé zkonstruován Ramanův spektrometr v kombinaci s konfokálním optickým mikroskopem. Mikrospektrometr byl využíván k fokusaci budícího záření na určitý bod na vzorku o průměru několika mikronů. Další inovací v systému stalo použití krokového motoru, který umožnil skenování určité oblasti pohybem vzorku. Na Obr. 3.2 je schematicky zobrazená vnitřní konstrukce konfokálního Ramanova mikroskopu [15][16][17].



Obrázek 3.2: Schema konfokálního Ramanova mikroskopu [podle 17]

Další funkce, kterou konfokální uspořádání umožňuje, je zobrazení spektra v různých rovinách povrchu (na Obr. 3.3). Tato technika je extrémně výkonnou analytickou metodou, která má řadu aplikací v různých vědeckých oborech svým poskytováním trojrozměrného prostorového měření pro analýzu vzorku v osách XY (laterální) a Z (hloubka) a zobrazuje buňky jako kombinace povrchového skenování a hloubkového profilování [17].



Obrázek 3.3: Typy skenování vzorku v různých rovinách [podle 17]

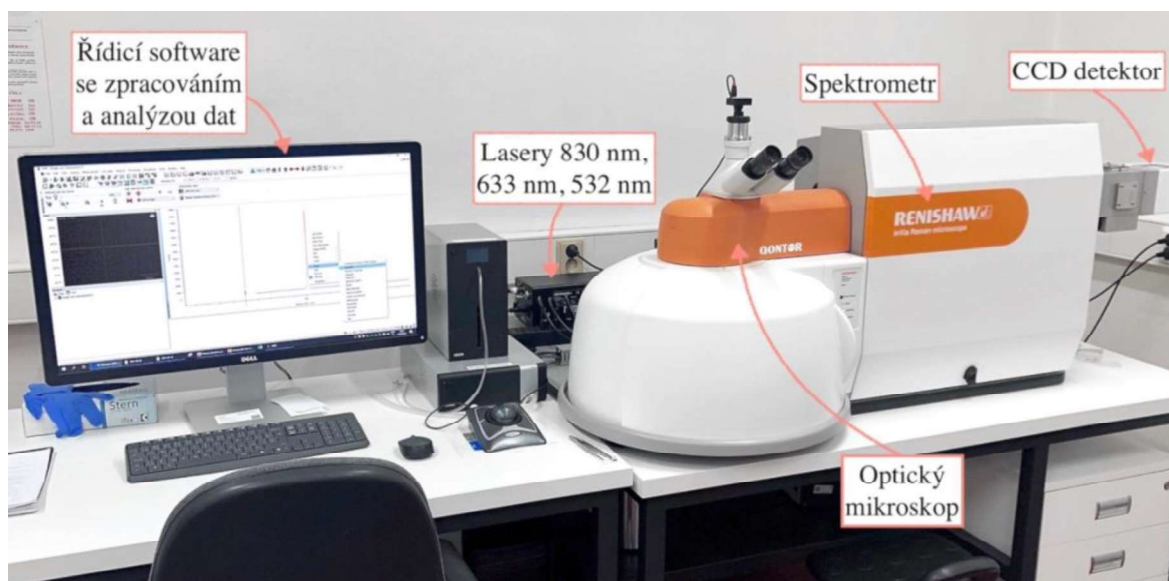
Konfokalita významně omezuje negativní vliv fluorescence při detekování Ramanova rozptylu. Při interakci záření s molekulou se vyskytuje s větší pravděpodobností než Ramanův rozptyl. Proto musíme maximálně ten vliv redukovat. Konfokální uspořádání přispívá k redukci vlivu fluorescence z oblastí vzorku mimo oblast fokusace laserového paprsku [15][16][17].

## 3.3 Renishaw inVia Qontor Ramanův mikrospektrometr

### 3.3.1 Hardwarové ovládání

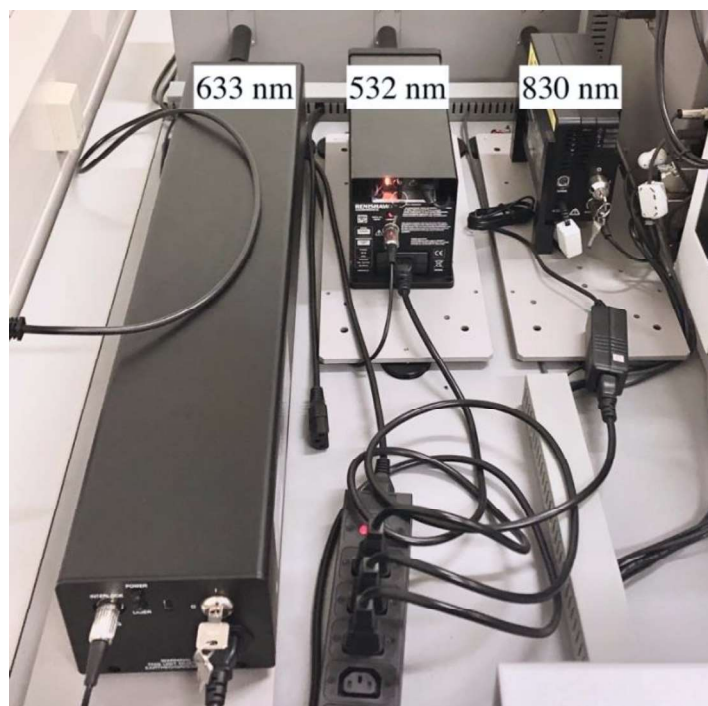
Renishaw inVia Qontor Ramanův mikrospektrometr (Obr. 3.4) je vysoce automatizovaný konfokální disperzní mikrospektrometr umožňující konfokální měření Ramanových a fotoluminiscenčních spekter.

Přístroj umí automatické kalibrovat difrakční mřížky, seřadit optické cesty samotných laserů a provést optimalizace aktivní plochy CCD detektoru.



Obrázek 3.4: Ramanův mikrospektrometr Renishaw InVia Qontor

Spektrometr využívá samostatné definované optické dráhy optimalizované pro každý z excitačních laserů na Obr. 3.5 (Renishaw NIR polovodičový 830 nm o výkonu 300 mW, Renishaw HeNe 633nm o výkonu 17 mW a diodový 532 nm o výkonu 50 mW) pro dosažení vysoké kvality získaných Ramanových spekter ve smyslu rozlišení a odstupu signálu od šumu. Po zapnutí se však musí laser určitou dobu tepelně stabilizovat, aby byl jeho výkon konstantní. Pro propojení laserů nejsou použita optická vlákna a tím nedochází k vysokým optickým ztrátám [17].



Obrázek 3.5: Excitační lasery

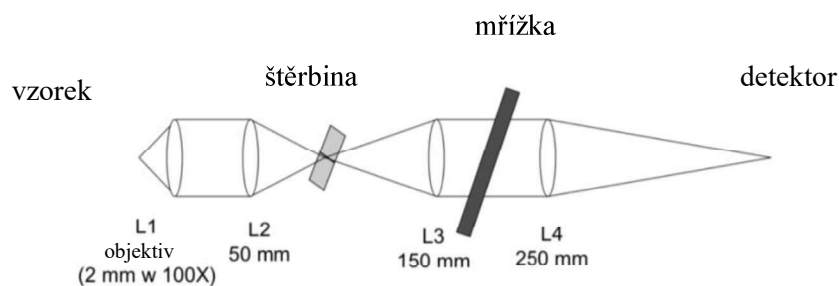
Signál je detekován termoelektricky chlazeným (-70 °C) Renishaw Centrus CCD detektorem (Obr. 3.6) se zvýšenou citlivostí 1024x256 pixelů pro detekci rozptýleného záření v rozsahu 200 nm až 1064 nm s rychlostí vyčítání spekter až 1800spekter/1 sekundu a velmi nízkou hladinou šumu [17].



Obrázek 3.6: CCD detektor

Vzorek lze pozorovat pomocí zabudovaného vědeckého mikroskopu Leica DM 2700M s možností pozorování vzorku v odraženém světle. Mikroskop Leica je osazen motorizovaným stolcem XYZ Renishaw s krokem 100 nm v XY a 16 nm v ose Z pro měření Ramanových map, hloubkových profilů atd. Místo na vzorku, které chceme pozorovat nebo měřit, lze nastavit pomocí joysticku, šroubu na mikroskopu nebo i softwarově. Mikroskop je vybaven dielektrickými i holografickými Notch filtry. Pokud budeme potřebovat pozorovat vliv polarizace budícího a rozptýleného záření na výsledné spektrum, můžeme k filtrem přidat i polarizátory.

Rozptýlené záření je difraktováno jednou ze dvou mřížek (Obr. 3.7) s hustotou 1200/mm a 1800/mm. Difrakční mřížky jsou magnetické upnuty k softwarově ovládanému motorizovanému nosiči s vestavěným úhlovým odměřováním, který umožňuje připojení dvou difrakčních mřížek pro různé vlnové délky používaných laserů. Mřížky lze snadno softwarově automaticky měnit [17].

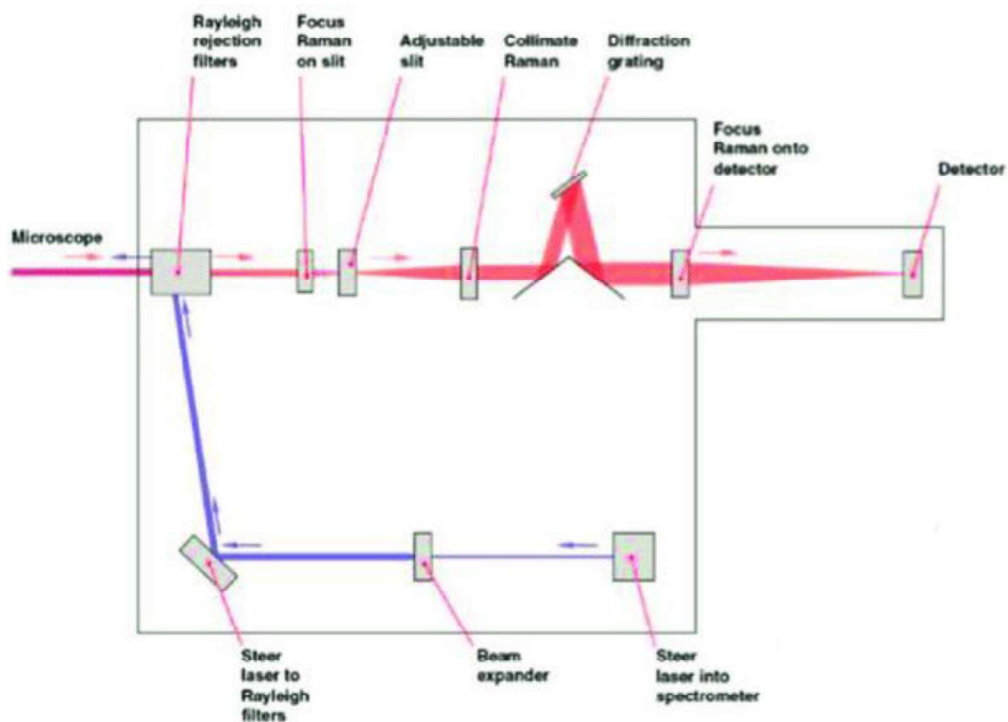


Obrázek 3.7: Dispenzí prvek [podle 17]

Ramanovo spektrum může být snímáno ve dvou různých módech. Během statického skenování difrakční mřížka má pevnou definovanou úhlovou polohu. Tak získáváme spektrum s rozsahem ve spektrální oblasti 400 až 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Při použití rozšířeného skenování se difrakční mřížka během snímání spektra uhlově natáčí po malých krocích a tím dochází k načtení spektra ve větší oblasti 100  $\text{cm}^{-1}$  až 10000  $\text{cm}^{-1}$ .

Mikrospektrometry firmy Renishaw využívají tzv. pseudo-konfokální systém (schematické znázornění na Obr. 3.8). Výhodou takového systému je, že nemusíme používat kruhovou aperturu, což nám umožní snadné nastavení a vyžaduje méně optických členů.

Přístroj umožňuje provádět automatickou kalibraci přístroje ze softwaru s využitím vestavěných vzorků křemíku, neonové lampy a kalibrovaného zdroje bílého světla pro kalibraci a měření spektrální odezvy přístroje [17].



Obrázek 3.8: Optická dráha paprsku laseru [podle 14]

Potřebujeme dostatečně dlouho před začátkem měření zapnout laser, aby se stačil stabilizovat. Přibližně po 30-40 minutách už můžeme zapínat vlastní spektrometr. Až nakonec zapínáme ovládací software WiRE<sup>TM</sup>. Je to kompletní softwarové prostředí pro ovládání mikroskopu, získání Ramanových spekter a další manipulace s nimi. Po zapnutí přístroj sám kontroluje nastavení některých vnitřních motorizovaných částí spektrometru [17].

Měřený vzorek pak vložíme na podložku pod mikroskop a najdeme na něm vhodné místo pro naše měření Ramanova spektra. Musíme být opatrní při manipulacích s největším 100x objektivem, aby se nedotknul vzorku a tím se nepoškodil.

Přístroj je vybaven teplotní komorou Linkam, kterou lze využít pro studium materiálu v rozmezí teplot -196 °C až 420 °C. Má kontrolér pro nastavení teploty a rychlost ohřevu vzorku je 50 °C za minutu [17].

### 3.3.2 Softwarové ovládání

Renishaw WiRE 5.1 Software-kompletní softwarový balík pro ovládání přístroje, získávání Ramanových spekter, analýzu a mapování vzorků.

Software WiRE plně podporuje nové hardwarové aplikace a umožňuje rychlé zpracování a manipulace se spektry až do velikostí map obsahujících 50 milionů spekter.

Softwarové a operační módy:

- Automatické přepínání mezi lasery, ND filtry, Edge filtry a difrakčními mřížkami, mezi osvětlením vzorku laserem a bílým světlem
- Automatická kalibrace vlnových délek
- Automatické optimalizace signálu na CCD kameře

Analýza a techniky zpracování spekter:

- “baseline subtraction“ - úprava základny spekter
- “fitování“ a vyhledávání Ramanových pásů ve spektrech
- “zapping“ - možnost odstranění nechtěných pásů z Ramanova spektra
- aritmetické operace se spektry
- vytváření Ramanovy mapy

Mapování může být provedeno v bodě, přímce, na ploše nebo ve 3D. V bodovém režimu pomocí foto do a po opálení vzorku je možné zjišťovat, jestli nebyl přehrán výkon a nedošlo k degradaci vzorku.

Pomocí funkce LiveTrack TM system umožňuje automatický fokus na povrch vzorku s možností vytvoření Ramanovy mapy ve 3D s topografií povrchu. Autofokus objektivu je prováděn v reálném čase během měření a tím nedochází k žádnému časovému zdržení. LiveTrack TM umožňuje dynamické a rychlé automatické zaostřování, které během měření Ramanových map automaticky udržuje fokus na vzorku, který se pohybuje ve směru osy Z rychlosti alespoň 10 mikrometrů za sekundu. Umožňuje vytvářet 3D Ramanovy nebo 3D topografické mapy při osvětlení vzorku bílým světlem [17].

Metoda SORS (Spatially offset Raman spectroscopy) umožňuje měření Ramanových spekter z hlubokých vrstev materiálu, nebo vzorku v obalech. SORS měření jsou umožněna offsetem laserového svazku v objektivu tak, že neprochází středem objektivu, ale je posunut o cca 60  $\mu\text{m}$ , a tím je umožněn sběr signálu z hlubších vrstev. Offset lze nastavit v softwaru WiRE 5.1 přístroje pro různé excitační lasery.

K odstranění nežádoucích částí ve průběhu spektra použijeme pomůcku Zap. S její pomocí můžeme snadně vystříhnout např. pík kosmického záření [17].



## 4 Vodivé polymery

Polovodičové polymery jsou již schopny funkčně konkurovat anorganickým, nemají ale stejnou stabilitu. Jejich výroba je výrazně levnější, což je predikuje k použití ve výrobě levné elektroniky určené k malému počtu užití [18].

Vodivé polymery mají elektronické vlastnosti polovodičů a současně výhody zpracování a mechanické parametry polymerů. Vlastnosti přenosu elektronů a iontů vodivých polymerů jsou silně závislé na jejich morfologii. Rychlost dopingu a dedopování taky závisí na jejich morfologii. Všechny tyto transportní vlastnosti jsou důležité pro aplikaci vodivých polymerů v elektronických zařízeních, a proto je žádoucí řídit morfologii polymerů během jejich syntézy [27].

Vodivé polymery samostatně nebo ve směsi s běžnými polymery, byly úspěšně použity v bateriích, senzorech, kondenzátorech, tenkovrstvých tranzistorů, solárních článcích, inhibitech koroze, LED (light-emitting diode), metalizace, úpravě kovových povrchů atd. Rozsáhlou škálu aplikací vodivých polymerů lze připsat jeho snadné syntéze, sníženým nákladům na zpracování, chemické stabilitě a vodivosti, která může dosahovat 10 až  $10^3 \text{ S cm}^{-1}$  [19].

### 4.1 Polyanilin

Nejdůležitějším zástupcem vodivých polymerů je polyanilin (PANI). Polyanilin patří do skupiny polovodičových polymerů společně s polypyrrolem nebo polyacetylenem. Vzhledem ke snadné přípravě, vhodným fyzikálním vlastnostem a stabilitě polyanilinu je perspektivním materiálem. Tvoří mnoho různých vrstev: tenké filmy, disperzní částice či nanoútvary, což dává mnoho možností potenciálního využití. PANI se ukázal jako jeden z nejslibnějších vodivých polymerů díky své nízké ceně a relativně vysoké stabilitě a vodivosti prostředí. Příprava polyanilinu je známá již dávno, přesto je kontrola všech syntetických parametrů, která může umožnit přípravu vzorku PANI se stabilní nanostrukturovanou morfologií, stále obtížným úkolem [27].

PANI existuje v různých formách: leukoemeraldinová báze (LB, plně redukováná forma), emeraldinová báze (EB, částečně oxidovaná forma) a báze pernigranilin (PNB, plně oxidovaná forma). Mezi různými oxidačními stavy PANI je emeraldinová sůl (ES) jediná, která vykazuje elektrickou vodivost. Nicméně emeraldinová báze může být převedena na vodivou formu soli emeraldinu protonací/deprotonací kyselinou/bází a naopak [19].



## 5 Ramanova spektra polyanilinových filmů

Tato kapitola se zabývá přípravou tenkých filmů polyanilinu na křemíkových podložkách za různých polymerizačních podmínek a měřením spekter těch vzorků s použitím různých vlnových délek excitačního laseru. Pro nanesení vybraných vzorků, byla použita metoda „dip-coating“. K měření Ramanových spekter byl využit inVia Qontor Ramanův mikrospektrometr firmy Renishaw, který je k dispozici na fakultě Elektrotechnické, ČVUT v Praze.

### 5.1 Příprava vzorků

Zkoumání vlivu dopování bylo realizováno na tenkých vzorcích polyanilinu. V následující podkapitole je popsána metoda nanášení vrstvy pro naše měření a experimentální ukázka přípravy jednoho filmu polyanilinu.

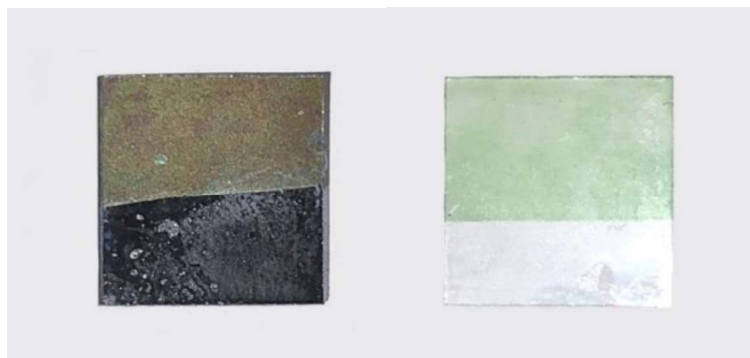
#### 5.1.1 Syntéza tenkých filmů polyanilinu

Polymerizace anilinu byla navržena tak, aby byla co nejjednodušší. Pro naše účely byla vybrána metoda „dip-coating“. Účinné polymerizace anilinu je dosaženo pouze v mírně kyselém prostředí, kde anilin existuje jako aniliniový kation. Reakce může probíhat při použití řady kyselin o různé koncentraci a teplotě. Výsledný filmy PANI, proponované různými kyselinami, se liší morfologií, rozpustností, vodivostí, stabilitou, a dalšími vlastnostmi vzniklého polyanilinu [29].

Syntéza byla založena na smíchání dvou vodných roztoků. V prvním roztoku byl rozpuštěn 1 M anilin hydrochloridu v 10 ml destilované vody v odměrné baňce. Druhý roztok byl připraven rozpuštěním peroxydvojsíranu amonného (0,23 g) taktéž v 10 ml vody. Oba tyto roztoky pak byly smíšeny, a tím došlo ke vzniku polyanilinu. Před vložením do toho roztoku vzorky ze křemíku a skla byly čištěny po dobu 15 minut v ultrazvukové čističce v acetonu a pak v isopropylalkoholu zase 15 minut.

Dále po vložení vzorků do roztoku došlo k jejímu pokrytí tenkou polyanilinovou vrstvou. Reakční směs se začala zmodřovat a po 1 minutě polymerizace přešla v tmavě zelenou barvu. Pak až do konce experimentu zadně vizuální změny nebyli mnou pozorovány. Polymerizace probíhala na vzduchu při pokojové teplotě 30 minut. Dále po skončení reakce vzorky byly opláchnuty v destilované vodě a v acetonu.

Konečné připravené tenké filmy polyanilinu hydrochloridu na křemíkové a skleněné podložkách jsou na Obr. 5.1.



Obrázek 5.1: Připravené polyanilinové filmy na křemíku (vlevo) a skle (vpravo)

## 5.2 Zpracování naměřených Ramanových spekter

Tato podkapitola se již zabývá samotnými naměřenými daty, jejich vyhodnocením a porovnáním s podobnými experimenty u jiných autorů.

Při zpracování naměřených spekter byla využita metoda dekonvoluce v softwarovém prostředí OriginPro. Dekonvoluce je metoda rozkladu píků, které se navzájem překrývají. Jejím cílem je zvýraznit skryté vrcholy tak, aby každý představoval místní maximum. Počet experimentálně pozorovaných Ramanových modů je významně menší, několik slabých intenzivních píků se obvykle překrývá se sousedními výraznými píky a způsobuje rozšíření píku [20]. Celý postup, který jsem provedl je následující:

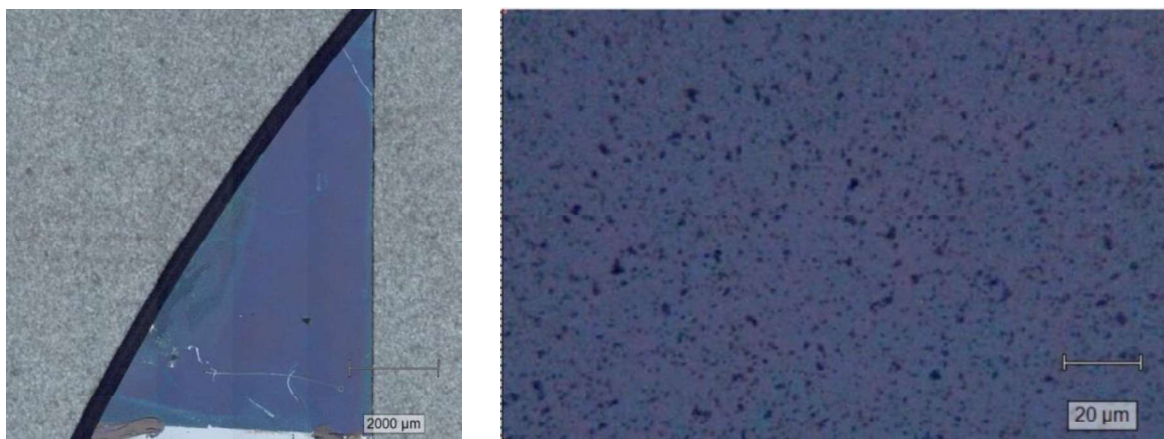
- Nezpracovaná data byla získána s nekonstantní základní úrovní. Proto byla použita korekce základny a tím byl získán normalizovaný Ramanův spektrum vzorku
- Byl vybrán celý rozšířený vrchol (kde byla možnost překryvu počtu vrcholů). Ručně jsem přidal a specifikoval počet a polohu „skrytých“ píku (počet a poloha byly stanoveny z literatury). Dále byla definována špičková funkce (Gaussova) a počet iterací bylo prováděno, dokud nedojde ke konvergování celkového přizpůsobení

### 5.2.1 Polyanilinové filmy na křemíkových podložkách

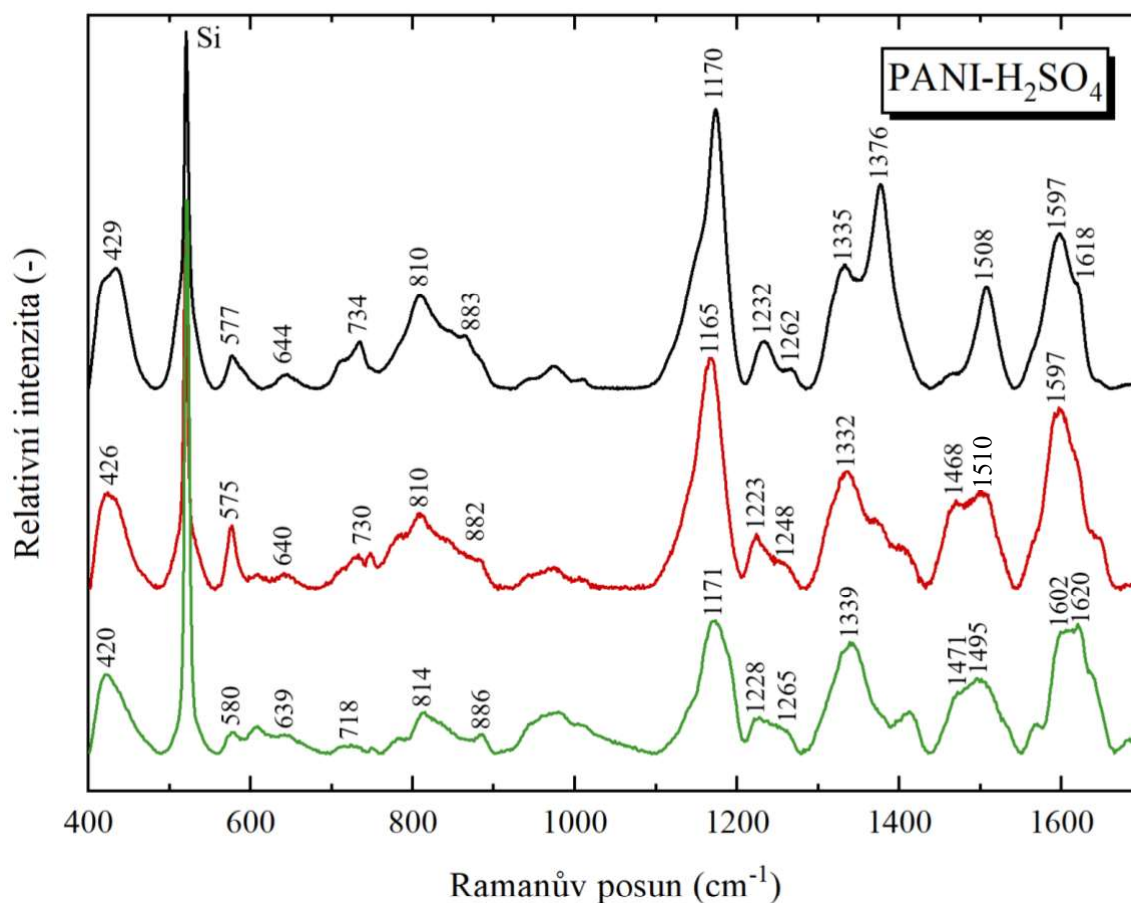
Všechny připravené filmy polyanilinu byly změřeny na Ramanově mikrospektrometru laserem s vlnovými délkami 830 nm (5% výkon, 5 akumulace), 633 nm (10% výkon, 5 akumulace) a 532 nm (5% výkon, 10 akumulace). Charakteristické Ramanovy píky PANI lze pozorovat v rozsahu vlnových délek 400 až 1700 nm [28].

Spektra vzorku polyanilinu připraveného za přítomnosti 0,1 M kyseliny sírové, jehož

fotografie je uvedena na Obr. 5.2, naměřená třemi různými lasery jsou zobrazeny na Obr. 5.3.



Obrázek 5.2: Fotografie filmu polyanilinu připraveného za přítomnosti 0,1 M kyseliny sírové na křemíkové podložce (vlevo - celá plocha, vpravo - měřený bod)



Obrázek 5.3: Ramanovo spektrum filmu PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> připraveného za přítomnosti kyseliny sírové na křemíkové podložce s použitím laseru - 830 nm (černá čara), 633 nm (červená čara), 532 nm (zelená čara)

Ramanovo spektrum filmu polyanilinu připraveného v silné 0,1 M kyselině sírové vykazuje pásy při 429 (426, 420) a 520  $\text{cm}^{-1}$ , které odpovídají mimorovinným deformačním vibracím kruhů. Poslední se překrývá silným píkem při 520  $\text{cm}^{-1}$  silikonového substrátu. Pás při 577 (575, 580)  $\text{cm}^{-1}$  je přiřazen vibracím fenazinu podobného segmentu. Pás okolo 639-644  $\text{cm}^{-1}$  vzniká z vibrací síranových aniontů. Pás při 734 (730, 718)  $\text{cm}^{-1}$  je přiřazen aminovým deformacím v bipolaronové formě emeraldinové soli a pík při 810  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá benzenoidním deformačním vibracím. Pás ležící v oblasti 882-886  $\text{cm}^{-1}$  je spojen s C–N–C vibracemi benzenoidních deformačních kmitů v polaronových nebo bipolaronových formách emeraldinové soli.

Pás okolo 1171  $\text{cm}^{-1}$  patří C–H rovinným deformačním vibracím semichinoidních kruhů. Valenční vibrace C–N vazeb přítomných v různých chinoidních a benzenoidních strukturách odpovídají pásům 1223-1232  $\text{cm}^{-1}$  a 1248-1265  $\text{cm}^{-1}$ . Pás ležící v oblasti 1332-1339  $\text{cm}^{-1}$  poskytuje nám informaci o přítomnosti C~N<sup>+</sup> vibrací delokalizovaných polaronových struktur. Přitom ve spektru vzorku excitovaného laserem 830 nm ve srovnání s jinými spektry kromě píku 1335 nm vzniká vrchol při 1376  $\text{cm}^{-1}$ , který má mnohem vyšší intenzitu. Pík při 1468  $\text{cm}^{-1}$  při excitaci laserem 633 nm a pouze malé raménko asi 1471  $\text{cm}^{-1}$  u laseru 532 nm přiřadíme C=N valenčním vibracím v chinoidních strukturách. Další pík u vyšších vlnočtů 1508 (1510, 1495)  $\text{cm}^{-1}$  je pozorovatelný při použití všech typů laseru a je spojen s N–H deformačními vibracemi příslušných semichinoidních struktur. Při 1597  $\text{cm}^{-1}$  pozorujeme pás C=C valenčních vibrací chinoidních kruhů. Pík okolo 1618  $\text{cm}^{-1}$  je přiřazen C–C valenčním vibracím benzenoidních kruhů.

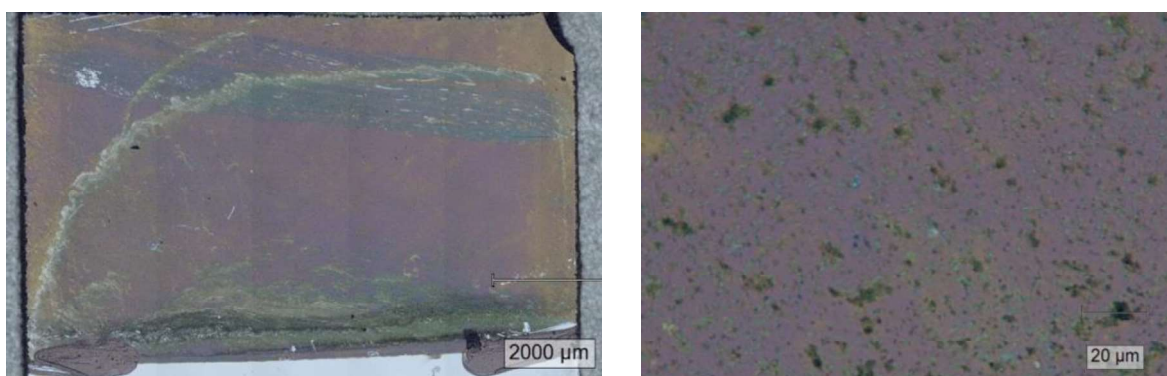
Definované Ramanovy píky filmu PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve srovnání s převzetími u jiných autorů pro danou vrstvu a jejich přiřazení jsou shrnuty v Tabulce 5.1.

Vlnočty [cm <sup>-1</sup> ]						Přiřazení jednotlivých píků ve spektru <sup>1</sup>
830 nm	633 nm	532 nm	633 nm (podle [25])	633 nm (podle [22])	532 nm (podle [23])	
429	426	420	417	414		O. p. deformační vibrace kruhů
520	520	520	520	520	520	
577	575	580	575		585	Deformace v bipolaronové formě emeraldinové soli
644	640	639	656	656		
734	730	718	718	718		
810	810	814	810	810	812	B deformační vibrace
883	882	886	874	874	886	C–N–C vibrace B deformačních kmitů v polaronových nebo bipolaronových formách emeraldinové soli
1170	1165	1171	1170	1170	1168	δ(C–H) v SQ
1232	1223	1228	1221		1227	ν(C–N) <sub>Q</sub>
1262	1248	1265	1260	1260		ν(C–N) <sub>B</sub>
1335 (1376)	1332	1339	1338	1345	1340	ν(C~N <sup>+•</sup> ) delokalizovaných polaronových struktur
	1468	1471	1490	1490	1479	ν(C=N) <sub>Q</sub>
1508	1510	1495	1512	1508		N–H deformace v SQ
1597	1597	1602	1585	1584	1582	ν(C=C) <sub>Q</sub>
1618		1620	1623	1624	1623	ν(C–C) <sub>B</sub>

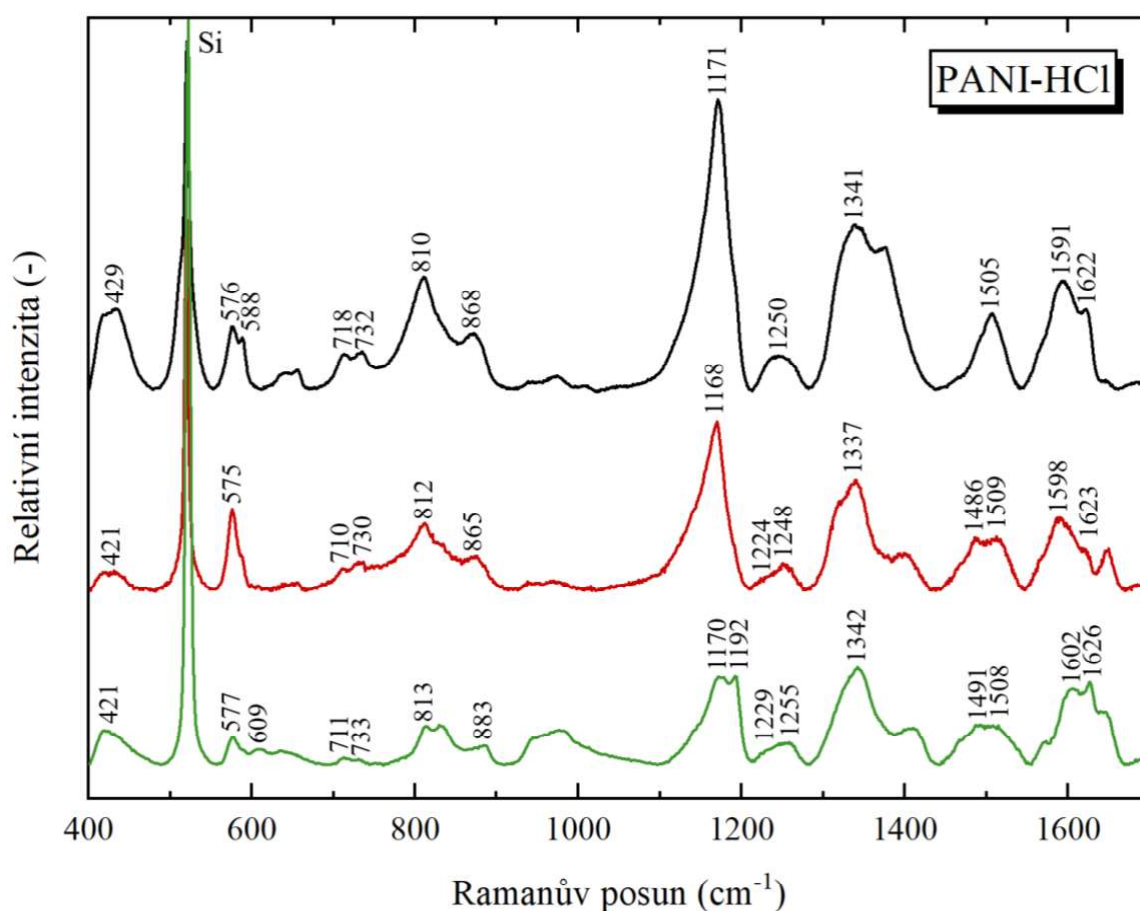
Tabulka 5.1: Ramanův posuv PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vlastní měření a převzata z literatury)

<sup>1</sup> Použité zkratky: s - silná; m - střední; w - slabá; sh - rameno; v - valenční vibrace; δ - deformační vibrace; ν - valenční deformace; B - benzenoidní kruh; Q - chinoidní kruh; SQ - semichinoidní kruh; o.p. - mimorovinné vibrace; i.p. - rovinné vibrace.

Spektra vzorku polyanilinu připraveného za přítomnosti 1 M kyseliny chlorovodíkové, jehož fotografie je uvedena na Obr. 5.4, naměřená třemi různými lasery jsou uvedeny na Obr. 5.5.



Obrázek 5.4: Fotografie filmu polyanilinu připraveného za přítomnosti 1 M kyseliny chlorovodíkové na křemíkové podložce (vlevo - celá plocha, vpravo - měřený bod)



Obrázek 5.5: Ramanovo spektrum filmu PANI-HCl připraveného za přítomnosti kyseliny chlorovodíkové na křemíkové podložce s použitím laseru - 830 nm (černá čara), 633 nm (červená čara), 532 nm (zelená čara)

V Ramanově spektru filmu PANI hydrochloridu pozorujeme pásy při  $429\text{ cm}^{-1}$  a  $421\text{ cm}^{-1}$  odpovídající mimorovinným deformačním vibračním kruhů. Pík  $520\text{ cm}^{-1}$  se překrývá s píkem vibrací křemíkové podložky. Pás při  $575\text{--}577\text{ cm}^{-1}$  je přiřazen vibračním fenazinu podobného segmentu, dodatečně vidíme u laserů  $830\text{ nm}$  a  $532\text{ nm}$  výrazná raménka při  $588\text{ cm}^{-1}$  a  $609\text{ cm}^{-1}$ . Pás při  $711\text{--}718\text{ cm}^{-1}$  je přiřazen aminovým deformacím v bipolaronové formě emeraldinové soli a pás okolo  $810\text{--}813\text{ cm}^{-1}$  je spojen s benzenoidními deformačními vibracemi. Pík při  $868\text{ cm}^{-1}$  odpovídá C–N–C vibračním benzenoidních deformačních kmitů emeraldinové soli. Při ozáření vzorku zelením laserem tento pík se posunul k vyšším vlnotům na hodnotu  $883\text{ cm}^{-1}$ .

Pás  $1168\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$  patří C–H rovinným deformačním vibračním semichinoidních kruhů, přičemž při použití laseru  $532\text{ nm}$  pozorujeme raménko okolo  $1192\text{ cm}^{-1}$ . Valenční vibrace C–N vazeb přítomných v chinoidních a benzenoidních strukturách v původních spektrech nebyly zřetelně pozorovatelné, proto bylo nutně ty píky ručně vytáhnout metodou dekonvoluce. Ve spektru měřením laserem  $830\text{ nm}$  pík chinoidních struktur nám chybí, ale u zbývajících laserů jsou to vlnočty  $1224\text{ cm}^{-1}$  a  $1229\text{ cm}^{-1}$ . V benzenoidních strukturách je to pás  $1248\text{--}1255\text{ cm}^{-1}$  a je přítomen v spektru při použití všech laserů. Pás ležící v oblasti  $1332\text{--}1339\text{ cm}^{-1}$  je spojen s C~N<sup>+</sup> vibracemi delokalizovaných polaronových struktur. Při měření laserem  $830\text{ nm}$  navíc přibylo raménko okolo  $1372\text{ cm}^{-1}$ . Pík ve spektru při excitaci laserem  $633\text{ nm}$  při vlnočtu  $1486\text{ cm}^{-1}$  a pouze malé raménko u laseru  $532\text{ nm}$  při  $1491\text{ cm}^{-1}$  přiřadíme C=N valenčním vibračním v chinoidních jednotkách. Další pás okolo  $1505\text{--}1509\text{ cm}^{-1}$  je pozorovatelný při použití všech laserů a definuje N–H deformační vibrace semichinoidních struktur. Píky při  $1591$ ,  $1598$ ,  $1602\text{ cm}^{-1}$  jsou spojeny s C=C valenčními vibracemi chinoidních kruhů. Pás C–C valenčních vibrací benzenoidních kruhů se objevuje okolo  $1622\text{--}1626\text{ cm}^{-1}$ .

Definované Ramanovy píky filmu PANI-HCl ve srovnání s převzetími u jiných autorů pro danou vrstvu a jejich přiřazení jsou shrnuty v Tabulce 5.2.

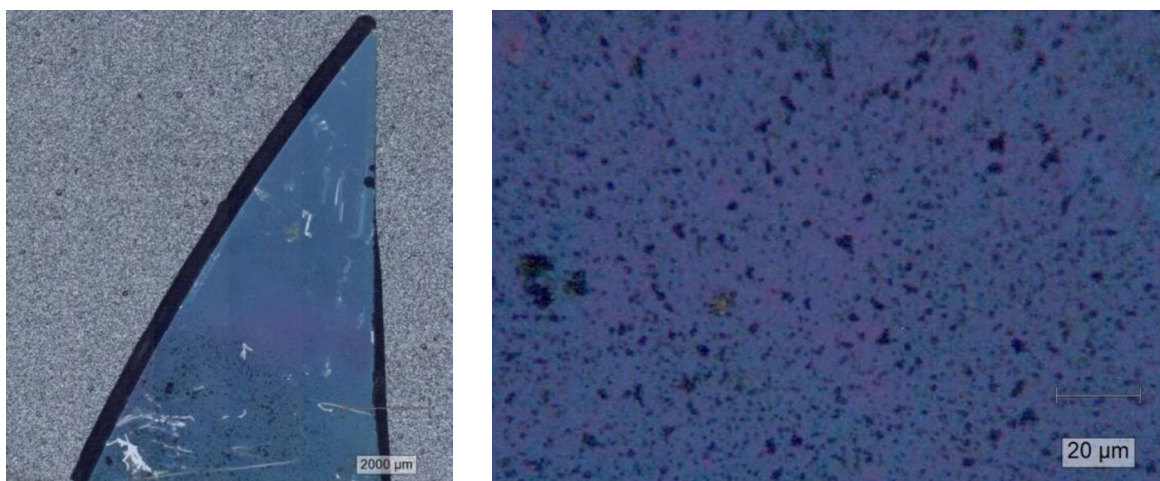
Vlnočet [cm <sup>-1</sup> ]						Přiřazení jednotlivých píků ve spektru
830 nm	633 nm	532 nm	Podle [26] 633 nm	Podle [21] 633 nm	Podle [23] 532 nm	
429	421	421	423	417	427	O. p. deformační vibrace kruhů
520	520	520	520	523	502	
576	575	577	578			Deformace v bipolaronové formě emeraldinové soli
588		609			594-612	
718	710	711		751		
732	730	733		780		
810	812	813	810	812		B deformační vibrace
868	865	883		834	833	C–N–C vibrace B deformačních kmitů v polaronových nebo bipolaronových formách emeraldinové soli
1171	1168	1170 (1192 sh)	1171	1182	1169	δ(C–H) v SQ
	1224	1229		1221	1227	ν(C–N) <sub>Q</sub>
1250	1248	1255	1260	1257	1260	ν(C–N) <sub>B</sub>
1341 (1372 sh)	1337	1342	1337	1335	1340-1358	ν(C–N <sup>+</sup> ) delokalizovaných polaronových struktur
	1486	1491	1480	1480	1486	ν(C=N) <sub>Q</sub>
1505	1509	1508	1506	1504	1520	N–H deformace v SQ
1591	1598	1602	1589	1568	1578	ν(C=C) <sub>Q</sub>
1622	1623	1626		1620	1621	ν(C–C) <sub>B</sub>

Tabulka 5.2: Ramanův posuv PANI-HCl (vlastní měření a převzata z literatury)

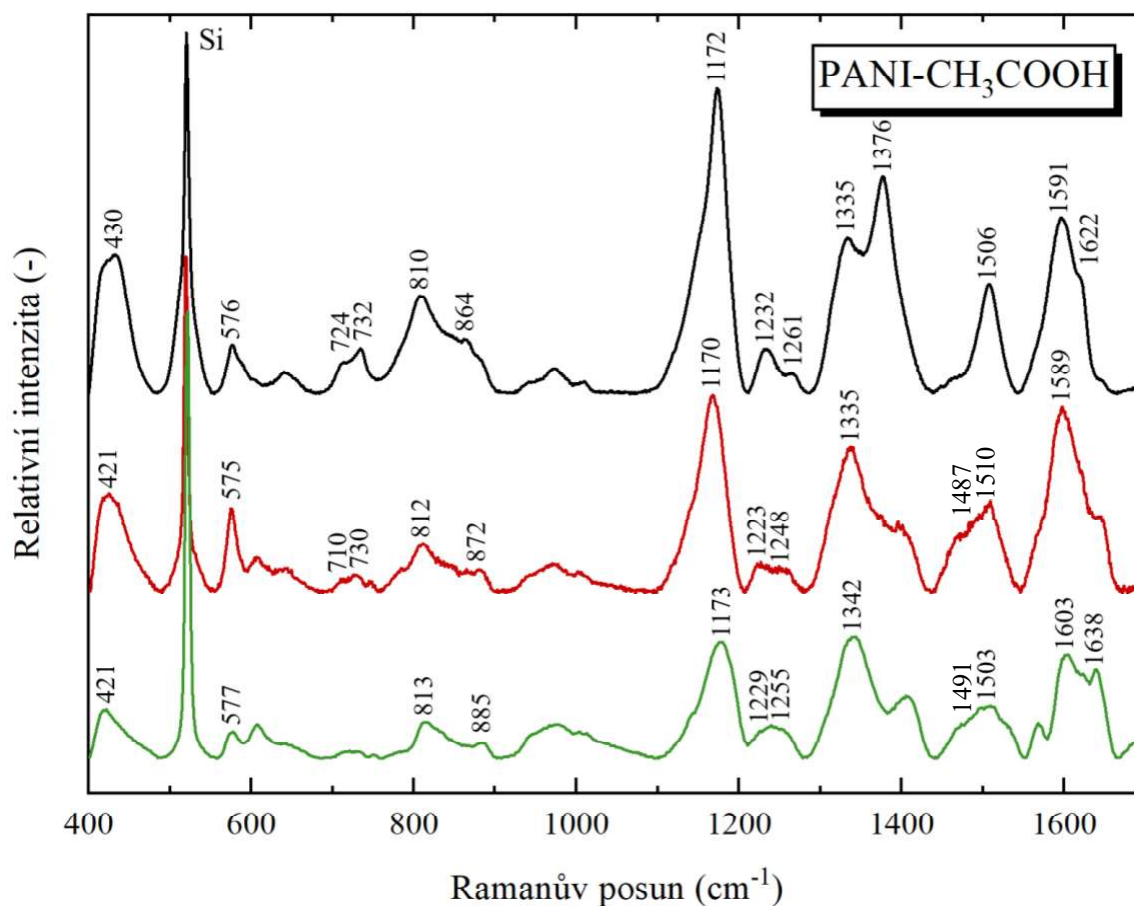
(Vysvětlení zkratk viz Tabulka 5.1.)



Spektra vzorku polyanilinu připraveného za přítomnosti 0.5 M kyseliny octové, jehož fotografie je uvedena na Obr. 5.6, naměřená třemi lasery jsou uvedeny na Obr. 5.7.



Obrázek 5.6: Fotografie filmu polyanilinu připraveného za přítomnosti 0.5 M kyseliny octové na křemíkové podložce (vlevo - celá plocha, vpravo - měřený bod)



Obrázek 5.7: Ramanovo spektrum filmu PANI-CH<sub>3</sub>COOH připraveného za přítomnosti kyseliny octové na křemíkové podložce s použitím laseru - 830 nm (černá čara), 633 nm (červená čara), 532 nm (zelená čara)

Spektrum polyanilinové vrstvy připravené za přítomnosti slabé kyseliny octové má skoro stejné pozice píků jako u předchozího vzorku připraveného za přítomnosti silné kyseliny sírové. Pík odpovídající mimorovinným deformačním vibracím kruhů ve spektru měřeném laserem 830 nm je  $430\text{ cm}^{-1}$  a lasery 633 nm a 532 nm je  $421\text{ cm}^{-1}$ . Pás okolo  $576\text{ cm}^{-1}$  je spojen s vibracemi fenazinu podobného segmentu. Pík při  $812\text{ cm}^{-1}$  odpovídá benzenoidním deformačním vibracím. Pás, který je spojen s C–N–C vibracemi benzenoidních deformačních kmitů v polaronových nebo bipolaronových formách emeraldinové soli, s růstem vlnové délky excitačního laseru se lehce posouvá k vyšším vlnočtům ve spektru.

Pás při  $1172\text{ cm}^{-1}$  patří C–H rovinným deformačním vibracím semichinoidních kruhů. Valenční vibrace C–N vazeb přítomných v různých chinoidních a benzenoidních strukturách odpovídají pásům  $1223\text{--}1232\text{ cm}^{-1}$  a  $1248\text{--}1261\text{ cm}^{-1}$ . Tato oblast v původních spektrech neměla zvýrazněné píky, proto byla potřeba použít metodu dekonvoluce pro jejich určení. Pás ležící v oblasti  $1335\text{--}1342\text{ cm}^{-1}$  poskytuje nám informaci o přítomnosti C~N<sup>+</sup> vibrací delokalizovaných polaronových struktur. Přitom ve spektru vzorku excitovaného laserem 830 nm ve srovnání s jinými spektry kromě píku  $1335\text{ cm}^{-1}$  vzniká vrchol při  $1376\text{ cm}^{-1}$ , který má mnohem vyšší intenzitu. Pík při  $1487\text{ cm}^{-1}$  při excitaci laserem 633 nm a pouze malé raménko asi  $1491\text{ cm}^{-1}$  u laseru 532 nm přiřadíme C=N valenčním vibracím v chinoidních strukturách. Další pík okolo  $1506\text{ cm}^{-1}$ , který je spojen s N–H deformačními vibracemi příslušných semichinoidních struktur, je přítomen ve všech třech spektrech. Pás okolo  $1589\text{--}1603\text{ cm}^{-1}$  odpovídá C=C valenčním vibracím chinoidních kruhů. Pík okolo  $1620\text{ cm}^{-1}$  je přiřazen C–C valenčním vibracím benzenoidních kruhů.

Definované Ramanovy píky filmu PANI-CH<sub>3</sub>COOH ve srovnání s převzetími u jiných autorů pro danou vrstvu a jejich přiřazení jsou shrnuty v Tabulce 5.3.

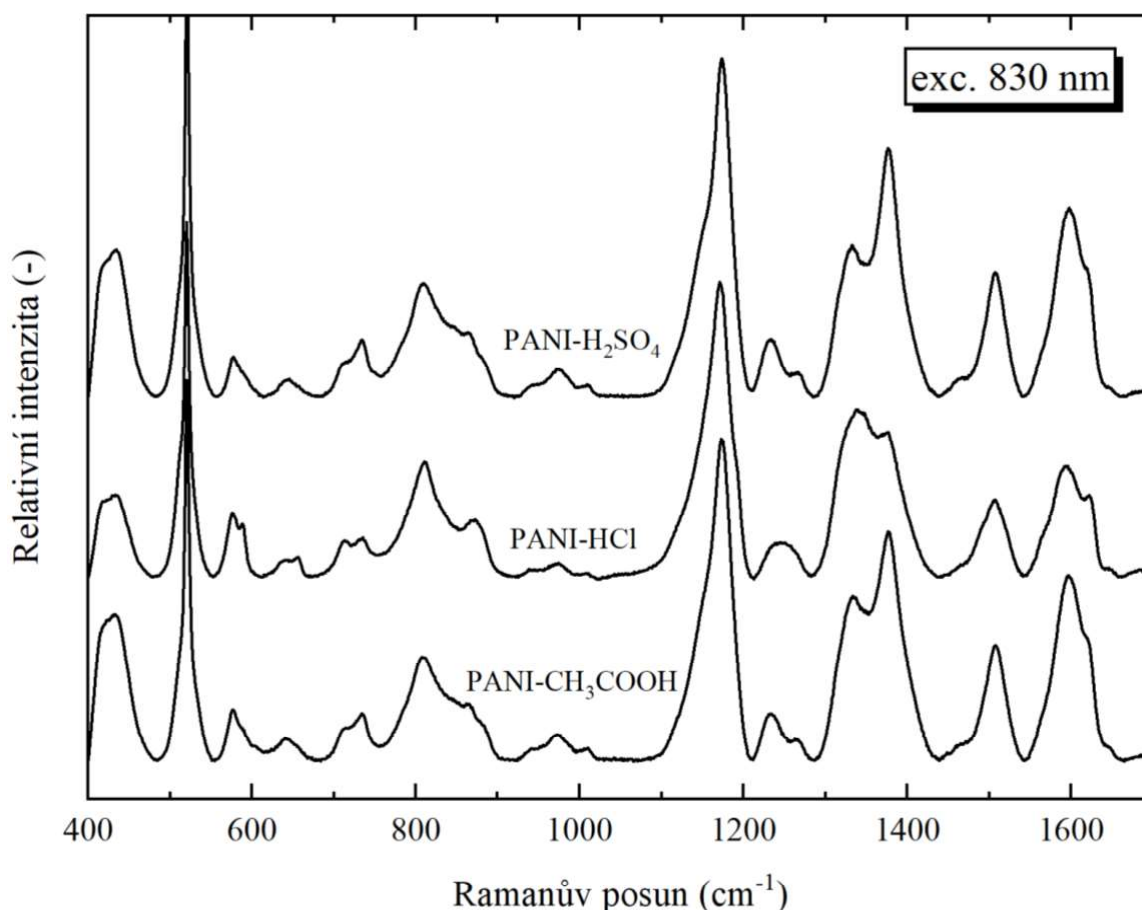
Vlnočer [cm <sup>-1</sup> ]						Přiřazení jednotlivých píků ve spektru
830 nm	633 nm	532 nm	Podle [24] 785 nm	Podle [29] 633 nm	Podle [25] 633 nm	
430	421	421	439	414	417	O. p. deformační vibrace kruhů
520	520	520	518	520	520	
576	575	577	575	576	575	Deformace v bipolaronové formě emeraldinové soli
724	710		721	656	718	
732	730					
810	812	813	841	810	810	B deformační vibrace
864	872	885		882	874	C–N–C vibrace B deformačních kmitů v polaronových nebo bipolaronových formách emeraldinové soli
1172	1170	1173	1168	1170	1170	δ(C–H) v SQ
1232	1223	1229		1221	1221	ν(C–N) <sub>Q</sub>
1261	1248	1255		1260	1260	ν(C–N) <sub>B</sub>
1335 (1376)	1335	1342	1359	1338	1326	ν(C~N <sup>+•</sup> ) delokalizovaných polaronových struktur
	1487	1491		1490	1490	ν(C=N) <sub>Q</sub>
1506	1510	1503	1505		1512	N–H deformace v SQ
1591	1589	1603	1589	1593	1595	ν(C=C) <sub>Q</sub>
1622	1620	1638		1621	1623	ν(C–C) <sub>B</sub>

Tabulka 5.3: Ramanův posuv PANI-CH<sub>3</sub>COOH (vlastní měření a převzata z literatury)  
(Vysvětlení zkratk viz Tabulka 5.1.)

Na Obr. 5.8 jsou vynesena spektra připravených vrstev PANI měřených laserem 830 nm. Spektrum každého vzorků se výrazně liší od spekter s použitím jiných laserů.

U vrstev PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a PANI-CH<sub>3</sub>COOH nepozorujeme tak výrazné změny mezi jednotlivými oblastmi ve spektru, což nelze říct o PANI-HCl.

U polyanilinu hydrochloridu intenzita píku při 575 cm<sup>-1</sup> se nezměnila, zatímco se objevil malý pík při 588 cm<sup>-1</sup>. Použitím laseru 830 nm jsou neustále vylepšeny různé struktury semichinoidních C~N<sup>+</sup> vibrací delokalizovaných polaronových struktur a v této skupině pásem lze pozorovat významné změny, kde kromě delokalizovaného polaronového píku při 1335 cm<sup>-1</sup> vidíme pík 1376 cm<sup>-1</sup>, který je spojen se semichinoidními jednotkami, ale s nižší polaronovou delokalizací. Maximum píku u PANI-HCl je posunut z 1372 cm<sup>-1</sup> na 1341 cm<sup>-1</sup>. Píky okolo 1505 cm<sup>-1</sup> a 1591 cm<sup>-1</sup> si prakticky udržují stejnou polohu, ale jejich intenzita je nižší.



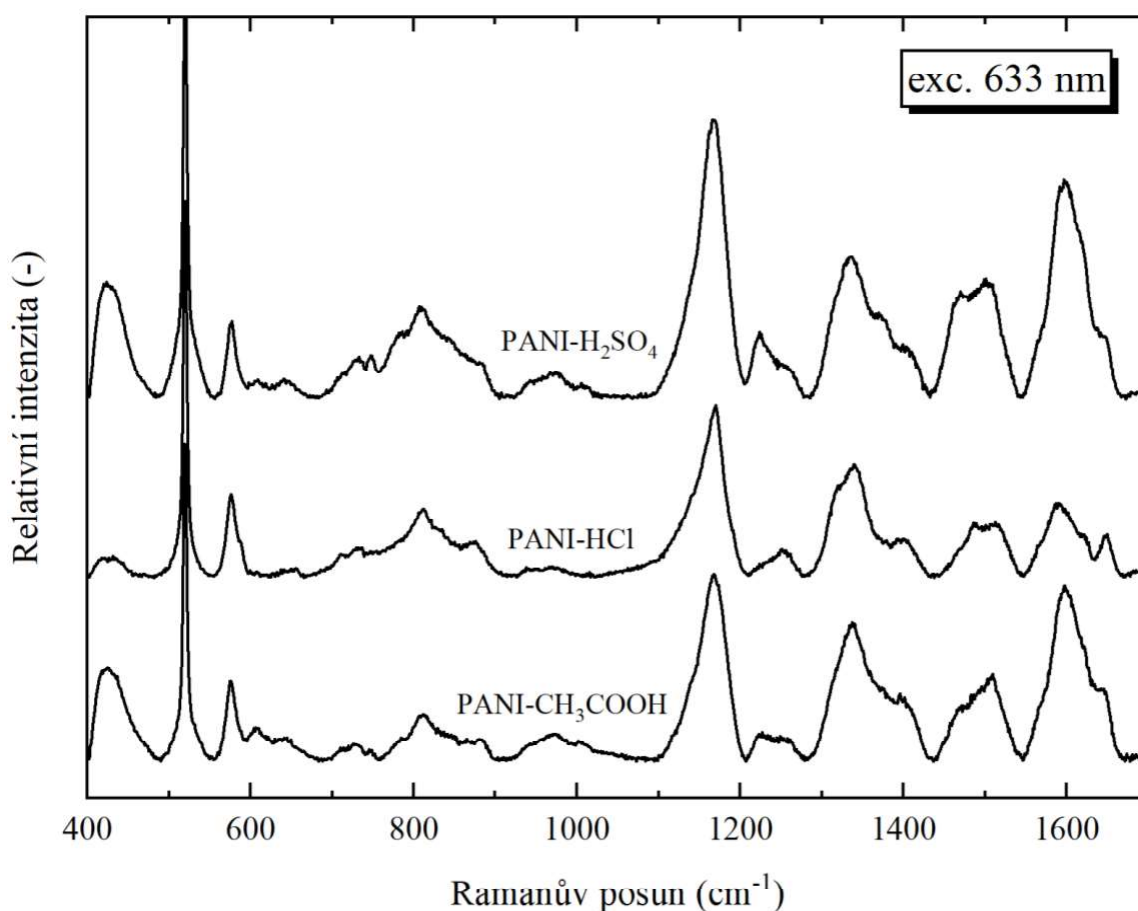
Obrázek 5.8: Ramanovo spektrum filmů PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PANI-HCl a PANI-CH<sub>3</sub>COOH s použitím laseru 830 nm

Vzájemné porovnání spekter zkoumaných vrstev PANI měřených laserem 633 nm je zobrazeno na Obr. 5.9.

Oproti ostatním vzorkům pík okolo 421 cm<sup>-1</sup> odpovídající mimorovinným vibracím

kruhů u polyanilinu hydrochloridu má několikrát nižší intenzitu. Pík C–N vazeb v benzenoidních strukturách při  $1248\text{ cm}^{-1}$  je více zesíleny než v chinoidních strukturách při  $1224\text{ cm}^{-1}$ . Ale u PANI- $\text{H}_2\text{SO}_4$  a PANI- $\text{CH}_3\text{COOH}$  vidíme opačnou situaci.

Jednotlivé útvary pásů okolo  $1509\text{ cm}^{-1}$  a  $1598\text{ cm}^{-1}$  se liší poměrem intenzit, což odpovídá různé míře deprotonace u PANI-HCl. Pík odpovídající C=C valenčním vibracím chinoidních kruhů ve spektru vzorku připraveného v kyselině octové je lehce posunut na  $1589\text{ cm}^{-1}$  ve srovnání se spektrem vzorku připraveného za přítomnosti kyseliny sírové a chlorovodíkové.

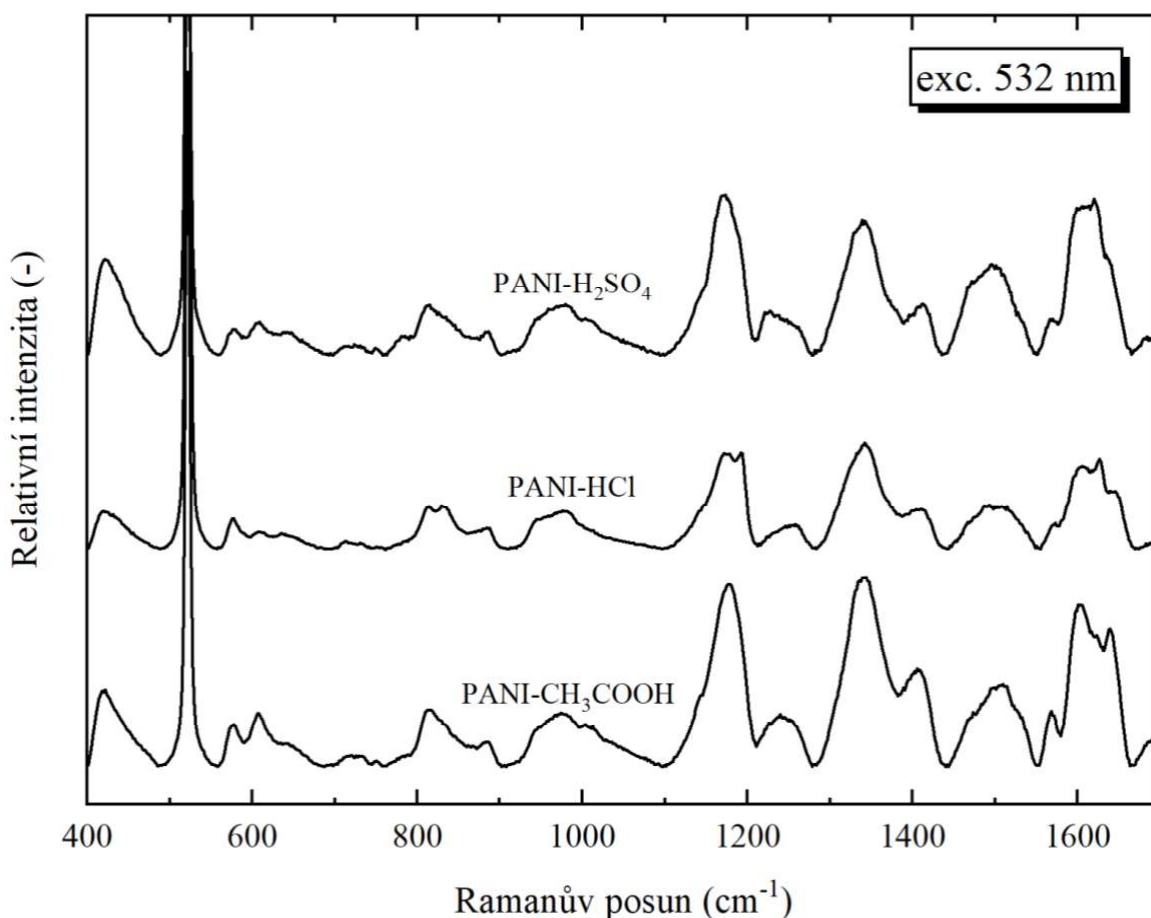


Obrázek 5.9: Ramanovo spektrum filmů PANI- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , PANI-HCl a PANI- $\text{CH}_3\text{COOH}$  s použitím laseru 633 nm

Na Obr. 5.10 jsou vynesena spektra připravených vrstev polyanilinu měřených laserem 532 nm. Spektra jsou blízké spektrům excitovaným červeným laserem. To naznačuje, že chinoidní jednotky jsou ve filmů skutečně dominantní a nejsou způsobeny pouze rezonančními zesíleními s excitační vlnovou délkou 633 nm.

Samotné filmy mají jiné poměry intenzit nejsilnějších píků než to bylo v měřeních s jinými lasery, protože jsou již vlivem laseru deprotonovány, přičemž se nepodařilo najít vhodné parametry pro jeho nastavení a neovlivněná spektra změřit.

Ve spektru PANI-HCl v oblasti benzenoidních deformačních vibrací přibyl výrazný pík okolo  $824\text{ cm}^{-1}$ , který tvoří dublet s píkem  $813\text{ cm}^{-1}$ . Pás C–H rovinných deformačních vibrací semichinoidních jednotek u všech vzorků vlivem laseru poklesl a není takový dominantní. U polyanilinu hydrochloridu se objevil pík při  $1192\text{ cm}^{-1}$ , který se jeví jako dublet dvou rovnocenných pásů této oblasti.



Obrázek 5.10: Ramanovo spektrum filmů PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PANI-HCl a PANI-CH<sub>3</sub>COOH s použitím laseru 532 nm

Na základě těchto výsledků polymerizace polyanilinu při různých koncentracích příměsí kyseliny nepřinesla drastický účinek na chemické vlastnosti PANI, což dokládají charakteristické píky pozorované ve všech vzorcích. To pak naznačuje, že PANI lze syntetizovat pomocí slabšího kyselého dopantu než silného, jako je chlorovodíková kyselina [30]. K určení účinků slabších příměsí kyseliny na morfologické a vodivé vlastnosti vrstev PANI však může být stále zapotřebí dalšího zkoumání.

## 5.2.2 Vliv laserového záření na vzorek

PANI je poměrně citlivý na ozáření a může se během měření být poškozen laserovým paprskem. V závislosti na energii laserové excitační vlnové délky je zesílena rezonance buď benzenoidních nebo chinoidních konstitučních jednotek. Aby se zabránilo změnám v molekulární struktuře vzorku a odpovídajícím spektru, má být použita snížená intenzita laseru. Zahřívání vzorku laserem v průběhu měření může totiž způsobovat nejen změny jeho molekulární struktury ale i jeho trvalou degradaci [26].

Vlnová délka 532 nm (příp. 514 nm) není v rezonanci jak s PANI emeraldinovou solí, tak i s bází, ale energie fotonu je vysoká. U tohoto laseru je nutná dlouhá akumulace při nízkém výkonu záření, aby se dosáhlo přijatelné kvality spekter bez poškození vzorku. Spektra se rychle mění se zvyšujícím se výkonem laseru [21].

Excitace při 633 nm je v rezonanci s chinoidními strukturami, takže je snadno detekována částečná deprotonace PANI-ES. Lze očekávat, že vibrační pásy pocházející z chinoidních oxidovaných jednotek budou zesíleny při ozáření tímto laserem. Ramanova spektra je možné bezpečně získat v přijatelné kvalitě bez poškození vzorku při vyšším výkonu, než je tomu u zelené čáry [21].

Při použití laseru 830 nm (příp. 785 nm) budou menší změny spektra původních filmů PANI-ES. Spektrum se výrazně liší od spektra excitovaného laserem s viditelnou vlnovou délkou. Semichinoidní struktury jsou rezonančně zesíleny s touto vlnovou délkou, takže ve spektru je zachován hlavní charakter emeraldinové soli [21].

Excitace při 1064 nm je v rezonanci s přechodem  $\pi$ -polaronu PANI-ES a je vysoce absorbováno. Kromě toho je průřez Ramanova rozptylu významně nižší při dílčích vlnových délkách záření, takže je potřeba zvýšit intenzitu. Výsledkem je, že je prakticky nemožné získat Ramanovo spektrum nepoškozeného PANI-ES pomocí této vlnové délky [21]. Maximální výkon laseru použitý při 1064 nm však nestačí ke zničení vzorku, jak se to děje v Ramanově spektru při 633 nm nebo 532 nm [27].

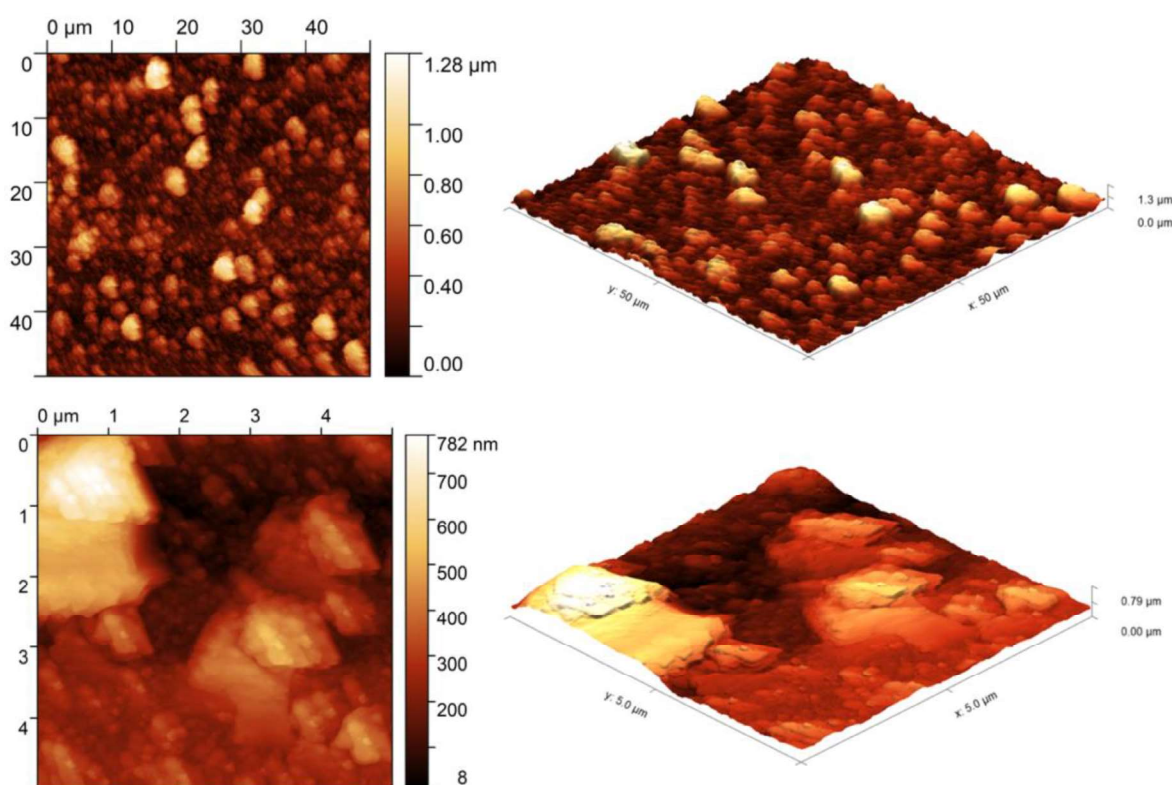


# 6 AFM a SEM charakterizace vrstev (morfologie vzorků)

## 6.1 Mikroskopie atomárních sil

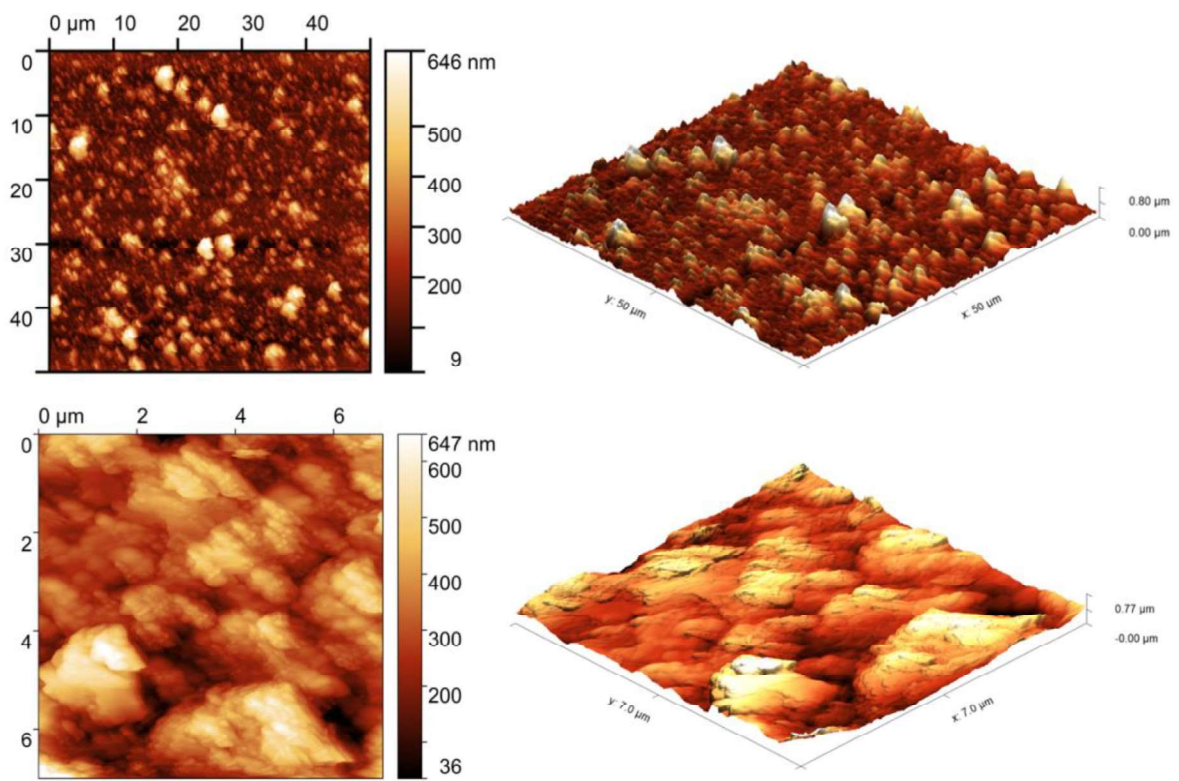
Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscope) je další možnou metodou pro pozorování vytvořených povrchových struktur a zobrazení morfologie povrchu. Metoda AFM využívá odpuzivých či přitažlivých meziatomárních sil, které působí na atomy hrotu na vzorku. Měření bylo provedeno na mikroskopu Ntegra NT-MDT na katedře Mikroelektroniky FEL, ČVUT.

Morfologie připravených tenkých filmů polyanilinu na křemíkových podložkách byla analyzována metodou AFM v semikontaktním módu. AFM skeny vzorků byly provedeny pro oblast 50  $\mu\text{m}$  x 50  $\mu\text{m}$  (rychlost skenování 6  $\mu\text{m}/\text{s}$ , krok 200 nm) a oblast 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  (rychlost skenování 2  $\mu\text{m}/\text{s}$ , krok 10 nm). Pro měření byly vždy vybrány oblasti bez artefaktů. Na Obr. 6.1 je zobrazena topografie vzorku PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, na Obr. 6.2 vzorku PANI-HCl a na Obr. 6.3 vzorku PANI-CH<sub>3</sub>COOH.

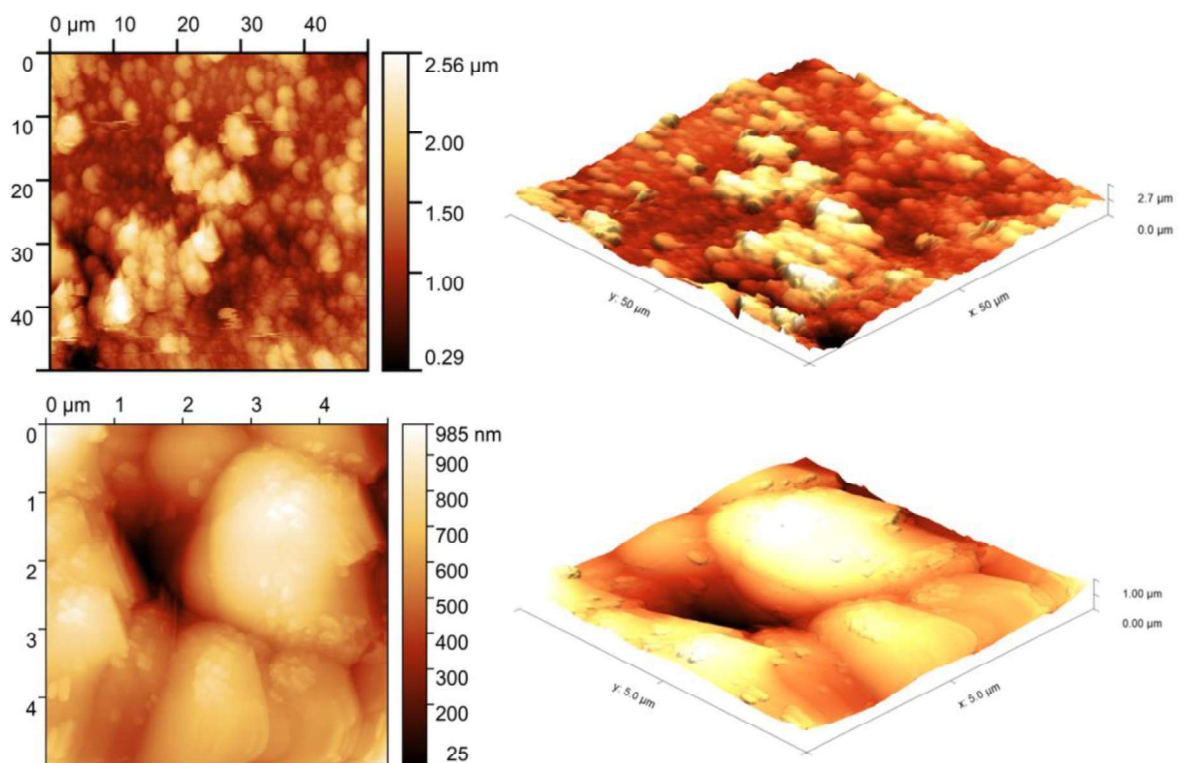


Obrázek 6.1: AFM charakterizace povrchu filmu PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>





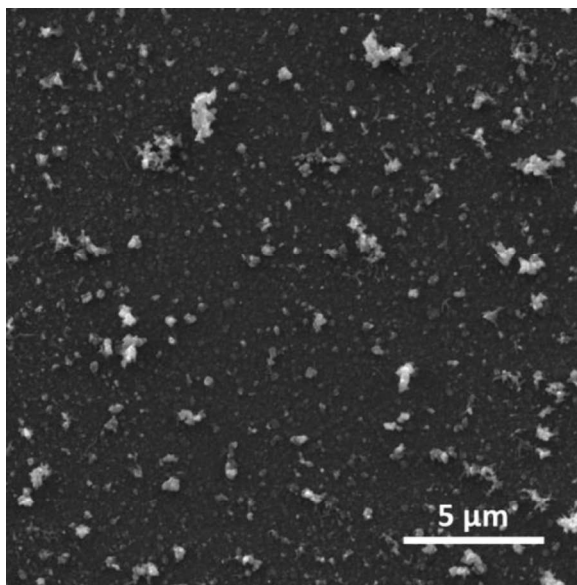
Obrázek 6.2: AFM charakterizace povrchu filmu PANI-HCl



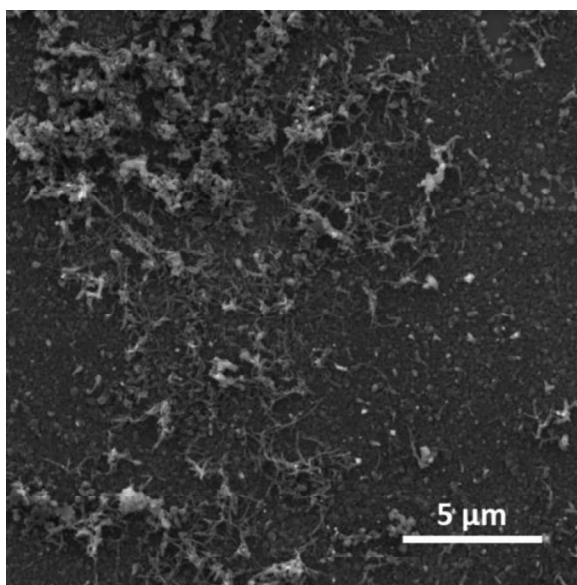
Obrázek 6.3: AFM charakterizace povrchu filmu PANI-CH<sub>3</sub>COOH

## 6.2 Rastrovací elektronová mikroskopie

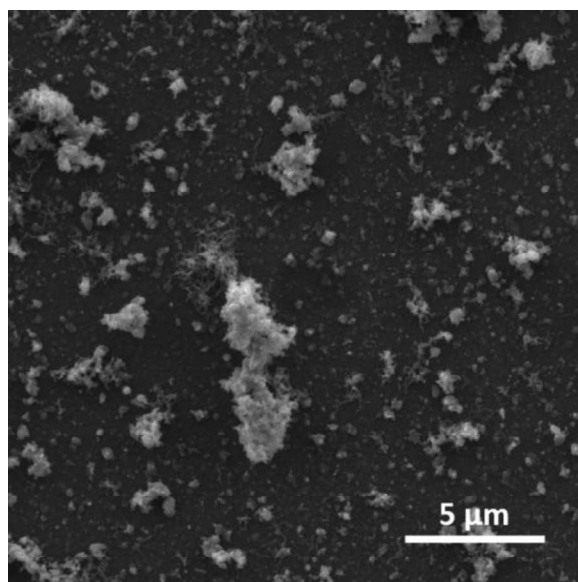
Pro studium morfologie povrchu kromě AFM mikroskopie byla použita i elektronová mikroskopie (SEM). Tato charakterizace byla provedena na přístroji SEM TESCAN FERA3 na pracovišti elektronové mikroskopie Fyzikálního Ústavu AVČR. Na Obr. 6.4 je vidět morfologie vzorku PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, na Obr. 6.5 vzorku PANI-HCl a na Obr. 6.6 vzorku PANI-CH<sub>3</sub>COOH. U polyanilinu hydrochloridu na rozdíl od ostatních vrstev pozorujeme výraznou četnost nanotrubkových struktur.



Obrázek 6.4: SEM charakterizace povrchu filmu PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



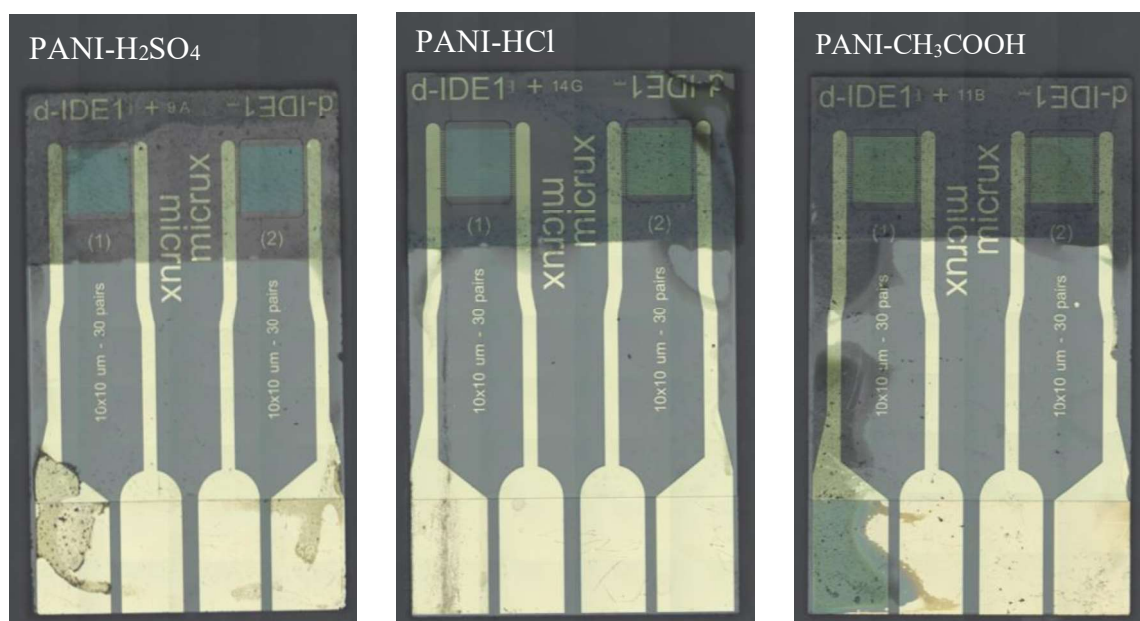
Obrázek 6.5: SEM charakterizace povrchu filmu PANI-HCl



Obrázek 6.6: SEM charakterizace povrchu filmu PANI-CH<sub>3</sub>COOH

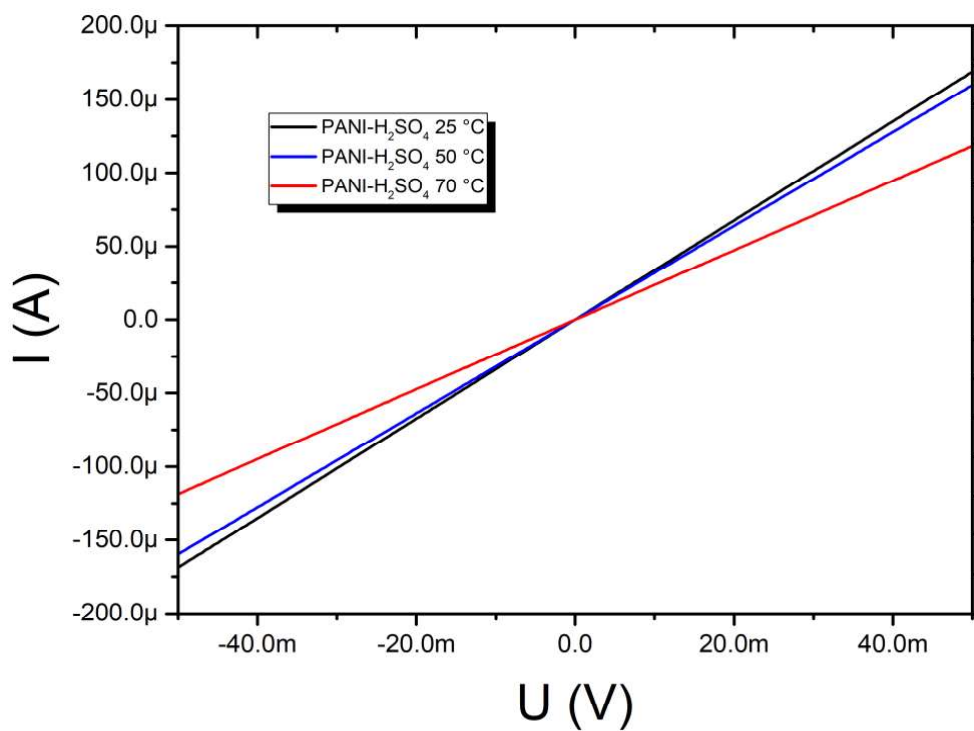
## 7 Elektrická charakterizace vrstev

Pro sledování vlivu dopování na elektrickou vodivost byly také připraveny vzorky na elektrodách Micrux (interdigitální elektrodová struktura, substrát sklo, materiál elektrod Ti/Pt, 10  $\mu\text{m}$  šířka elektrody, 10  $\mu\text{m}$  šířka mezery, 30 párů, aktivní plocha 1.2 mm x 1.5 mm) s nanosenou vrstvou polyanilinu (Obr. 7.1). U daných vzorků pak byla změřena stejnosměrná voltampérová charakteristika při různé teplotě (pokojová, 50  $^{\circ}\text{C}$  a 70  $^{\circ}\text{C}$ ). K měření byla použita hrotová měřicí stanice CASCADE MicroTech M150.

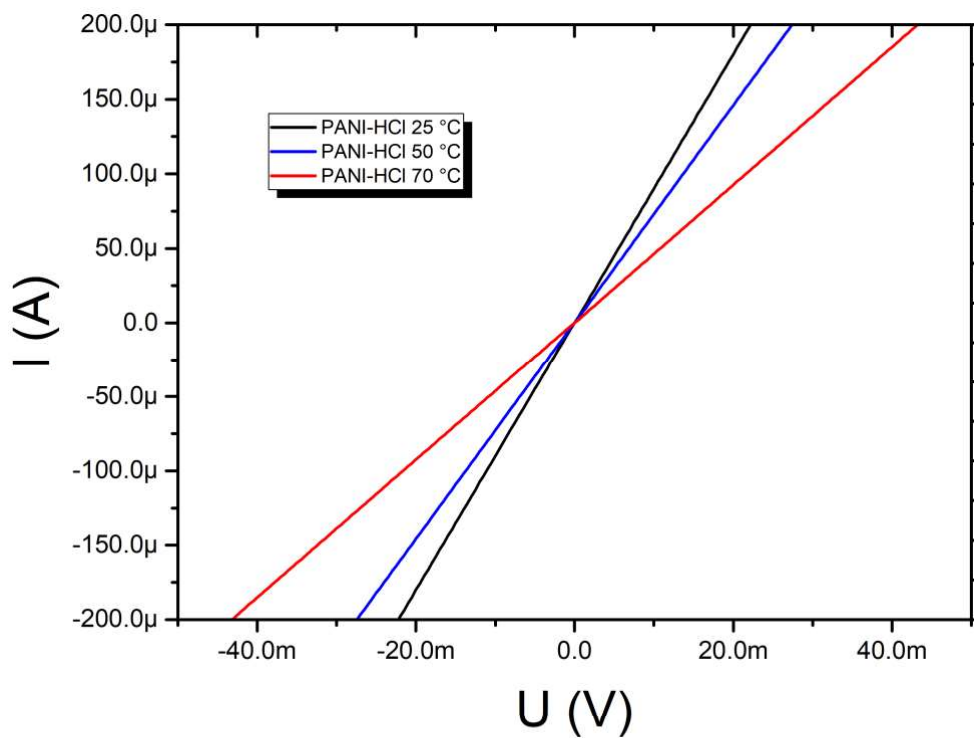


Obrázek 7.1: Fotografie vzorků Micrux s nanosenou vrstvou polyanilinu

V následujících grafech jsou zobrazeny lineární průběhy V-A charakteristiky připravených vzorků (na Obr. 7.2 s nanosenou vrstvou PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, na Obr. 7.3 - s vrstvou PANI-HCl, na Obr. 7.4 - s vrstvou PANI-CH<sub>3</sub>COOH). Dále na Obr. 7.5 je proložena závislost odporu polyanilinových vrstev na teplotě. Pokud porovnáme elektrickou vodivost těch vzorků z hlediska typu použité kyseliny jako dopantu, výsledkem bude, že nejvyšší elektrické vodivosti bylo dosaženo při dopování polyanilinu kyselinou chlorovodíkovou. Naopak nejnižší elektrickou vodivost měl vzorek při dopování kyselinou sírovou.

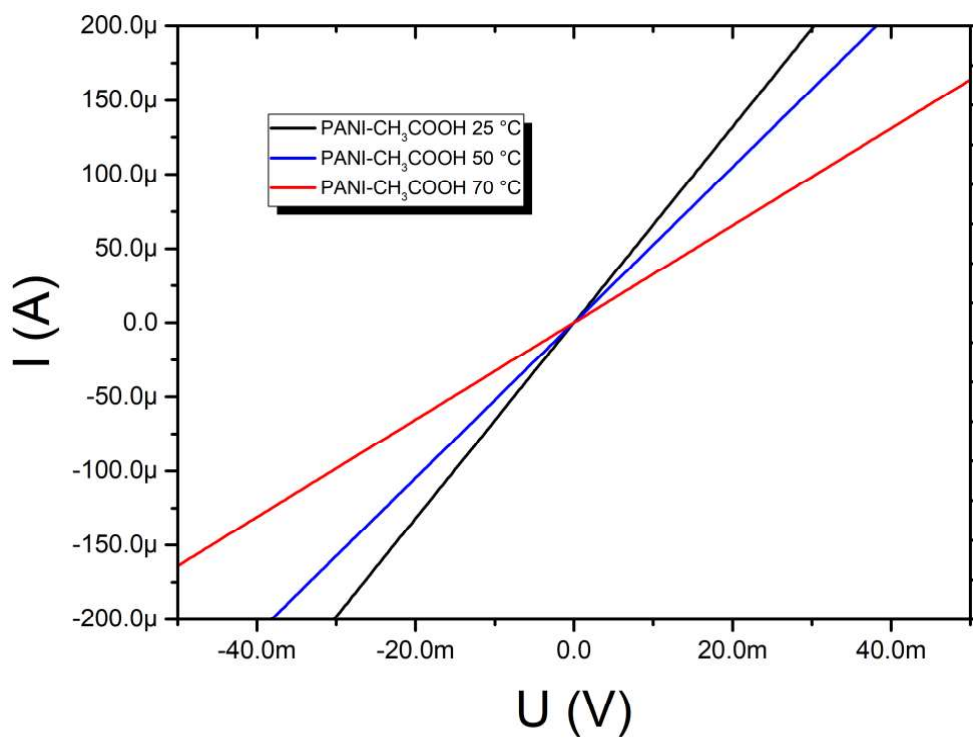


Obrázek 7.2: V-A charakteristika PANI dopovaného sírovou kyselinou

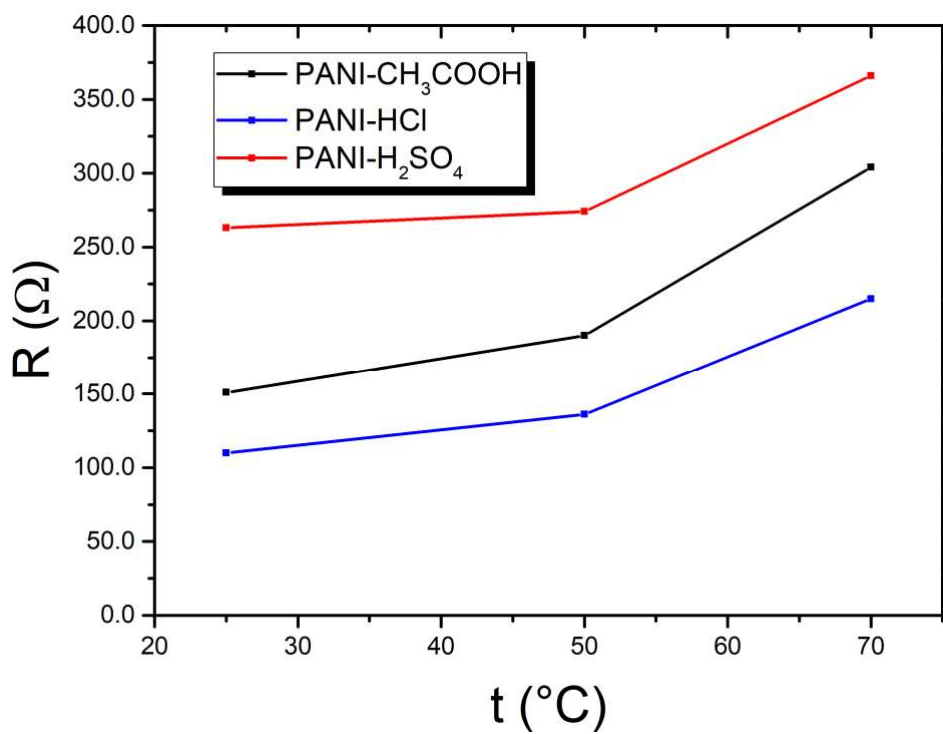


Obrázek 7.3: V-A charakteristika PANI dopovaného chlorovodíkovou kyselinou





Obrázek 7.4: V-A charakteristika PANI dopovaného octovou kyselinou



Obrázek 7.5: Závislost odporu vrstvy na teplotě

## Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo prostudovat teoretické základy Ramanovy spektroskopie a její využití pro analýzu tenkých vrstev organických polovodičů.

Teoretická část práce představuje komplexní pohled na problematiku Ramanově spektroskopii pro studování molekulové struktury zkoumaného materiálu. V této části byly nejprve probrány základní principy Ramanova jevu a metody analýzy. Využitím poznatků v daném oboru, dále byla popsána spektrometrická instrumentace (zdroj záření, disperzní prvek a detektor), optická cesta a základní uspořádání Ramanova spektrometru a konkrétně Renishaw InVia Qontor mikrospektrometru.

Po prostudování této problematiky byly syntézovány tenké polyanilinové filmy na křemíkové podložce za různých polymerizačních podmínek (PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PANI-HCl a PANI-CH<sub>3</sub>COOH). Připravené vzorky pak byly analyzovány pomocí Ramanova spektrometru a excitačních laserů o vlnových délkách 830 nm, 633 nm a 532 nm. Získaná Ramanova spektra a jejich píky se shodují s výsledky publikovanými jinými autory. Bylo tak dosaženo správného postupu syntézy vrstev polyanilinu a nalezeny vhodné podmínky pro pozorování a analýzu těchto vrstev. Jako nejvhodnějším se ukázalo použití laseru o vlnové délce 633 nm a 830 nm, přitom během práce s laserem o vlnové délce 532 nm nebyly zjištěny optimální parametry pro kvalitní zobrazení Ramanova spektra. Dalším cílem bylo provádění charakterizace pomocí AFM a SEM a změření základních elektrických vlastností vrstev při různých teplotách (25 °C - pokojová, 50 °C a 70 °C). Nejlepší elektrickou vodivost při různých teplotách ukázala vrstva polyanilinu připraveného za přítomnosti kyseliny chlorovodíkové.

Uvedené výsledky lze použít k charakterizaci stability různých polyanilinových vrstev v nejrůznějších aplikacích.

## Literatura

- [1] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 3., upravené vydání. Ostrava: Pavel Klouda - nakladatelství Pavko, 2016. ISBN 9788086369228.
- [2] LONG, Derek A. *Raman effect: Unified processing of the theory of Raman scattering by molecules*, John Wiley & Sons, Ltd, 2002, ISBN 9780470845769.
- [3] SCHRADER, B. *Infrared and Raman spectroscopy - methods and applications*. VCH, Weinheim, 1995, DM 298, ISBN 3-527-26446-9.
- [4] WACHSMANN-HOGIU Sebastian, Tyler WEEKS, Thomas HUSER. *Chemical analysis in vivo and in vitro by Raman spectroscopy - from single cells to humans*, Current Opinion in Biotechnology, Volume 20, Issue 1, 2009, pp. 63-73, ISSN 0958-1669.
- [5] ATKINS Peter a Julio DE PAULA. *Atkin's Physical Chemistry, Czech Edition*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013, ISBN 978-80-7080-830-6.
- [6] OGANOV A. R., R. J. HEMLEY, R. M. HAZEN a A. P. JONES. *Structure, Bonding, and Mineralogy of Carbon at Extreme Conditions*. Reviews, Mineralogy and Geochemistry, vol. 75, issue 1, 2013.
- [7] MALARD L. M. et al. *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, vol. 473, 2009.
- [8] ANTHONY T. R. et al. *Thermal conductivity of isotopically enriched <sup>12</sup>C diamond*, Physical Review B. 42 (2): 1104–1111, 1990.
- [9] PRAWER S. et al. *The Raman spectrum of nanocrystalline diamond*, Chemical Physics Letters 332, 2000.
- [10] JABLONSKI, Aleksander. *Anti-flow fluorescence efficiency*, Nature, vol. 131, pp. 839-840, 1993.
- [11] KOENEN J., HOLLRICHER O., WEISHAUP T. K. *Confocal Raman microscope, Confocal Raman microscope CRM200, Operating manual*, Wissenschaftliche Instrumente und technologie GmbH, Ulm, Germany, 1998.
- [12] SINGH, Amit a Gopinathan, KARUMATHIL. *Confocal microscopy: Powerful technique for biological research*. Curr Sci. 74, 1997.
- [13] NWANESHIUDU A. et al. (2012). *Introduction to confocal microscopy*. The Journal of investigative dermatology. 132. e3., 2012.
- [14] *Confocal Scanning Laser Microscope OLS3000/3100, User's manual*, Ver. 5.0, 2007.
- [15] DELHAYE M. et al. *Instrumentation in Raman microscopy: Developments and applications*, Academic Press London, 1996.

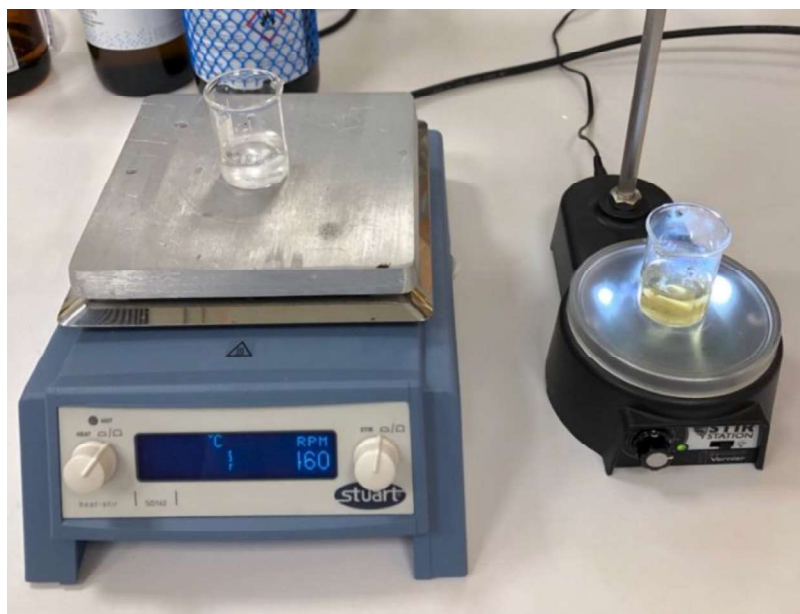


- [16] HOLLRICHER O. *Raman instrumentation for confocal Raman microscopy*, Confocal Raman microscopy, pp. 43-60, Springer series in optical sciences, Springer, Berlin, 2010.
- [17] Materiály firmy Renishaw.
- [18] MACDIARMID A. G. *Synthetic metals: A Novel Role for Organic Polymers*, Synthetic Metals, vol. 125, 2001.
- [19] GOMES E. C., M. A. S. OLIVEIRA. *Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid (HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the Two Synthesized Polyanilines*, American Journal of Polymer Science, 2012.
- [20] *Electronic Supplementary Material (ESI) for Dalton transactions*. The Royal Society of Chemistry, 2020.
- [21] MORÁVKOVÁ Z., P. BOBER. *Writing in a Polyaniline Film with Laser Beam and Stability of the Record: A Raman Spectroscopy Study*, Praha, 2018.
- [22] ROZLÍVKOVÁ Z. *Ramanova spektroskopie vodivých polymerů*, Praha, 2009.
- [23] NEKRASOV A. A. et al. *Raman spectroelectrochemical study of electrodeposited polyaniline doped with polymeric sulfonic acids of different structures*, 2016.
- [24] GIZDAVIC-NIKOLAIDIS M. R. et al. *Self-assembly of nanostructures obtained in a microwave-assisted oxidative polymerization of aniline*, eXPRESS Polymer Letters vol. 8, no.10, 2014, pp. 745-755.
- [25] TRCHOVÁ M. et. al. *Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films*, Praha, 2013.
- [26] STEJSKAL J. et al. *Conducting Polymers: Polyaniline*, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015.
- [27] Gustavo M. do NASCIMENTO, Márcia L. A. TEMPERINI. *Studies on the resonance Raman spectra of polyaniline obtained with near-IR excitation*. JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY, 2007.
- [28] ŠEDĚNKOVÁ I. et. al. *Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies*, in Polymer Degradation and Stability, vol. 93, no. 12, 2008, pp. 2147-2157.
- [29] STEJSKAL J. *Polyaniline. Preparation of conductive polymer*. Pure and Applied Chemistry, 2002.
- [30] PASELA, Bianca Rae et al. *Synthesis and Characterization of Acetic Acid-Doped Polyaniline and Polyaniline-Chitosan Composite*. Biomimetics, Switzerland, vol. 4, 15, 2019.

[31] *Encyclopædia Britannica*, Inc. Dostupné z:

<https://www.britannica.com/technology/microscope/Confocal-microscopes>.

## Příloha A. Syntéza tenkých filmů polyanilinu



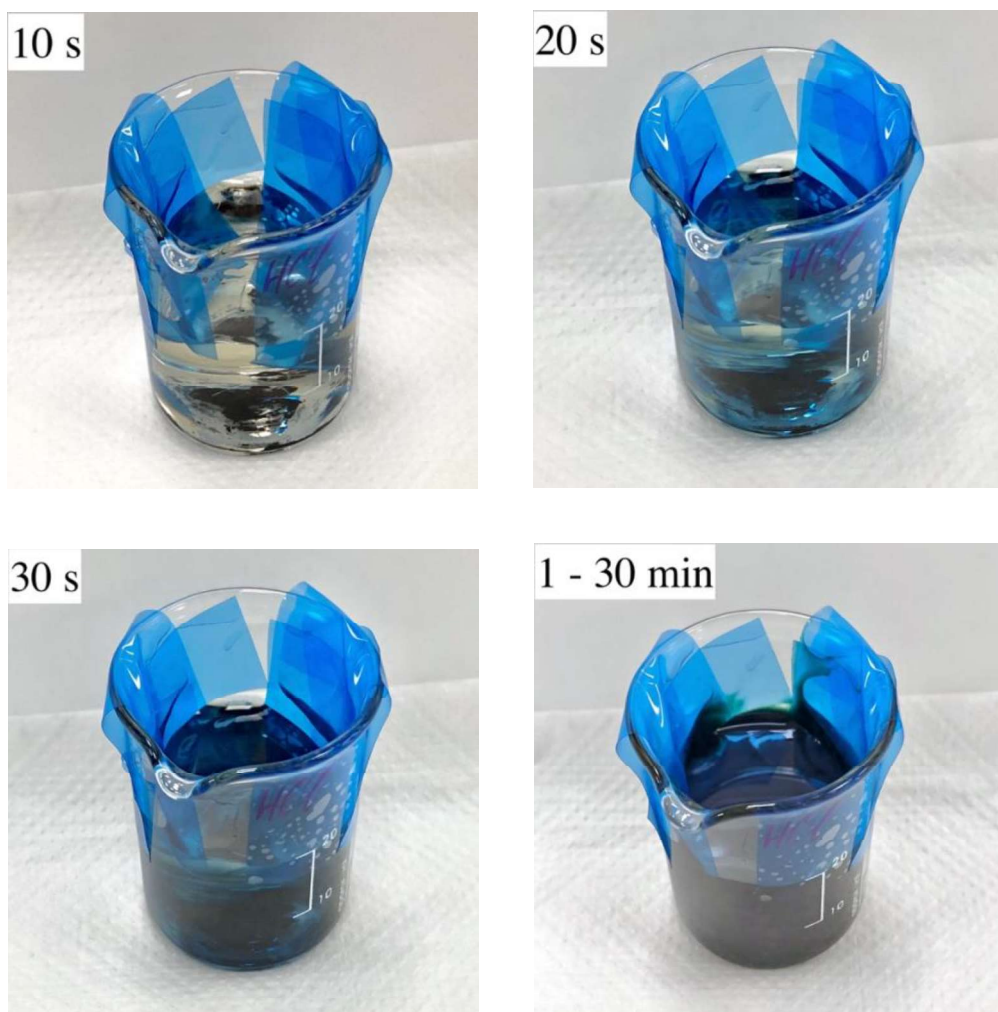
Obrázek A.1: Míchání roztoků



Obrázek A.2: Čištění vzorků v čističce

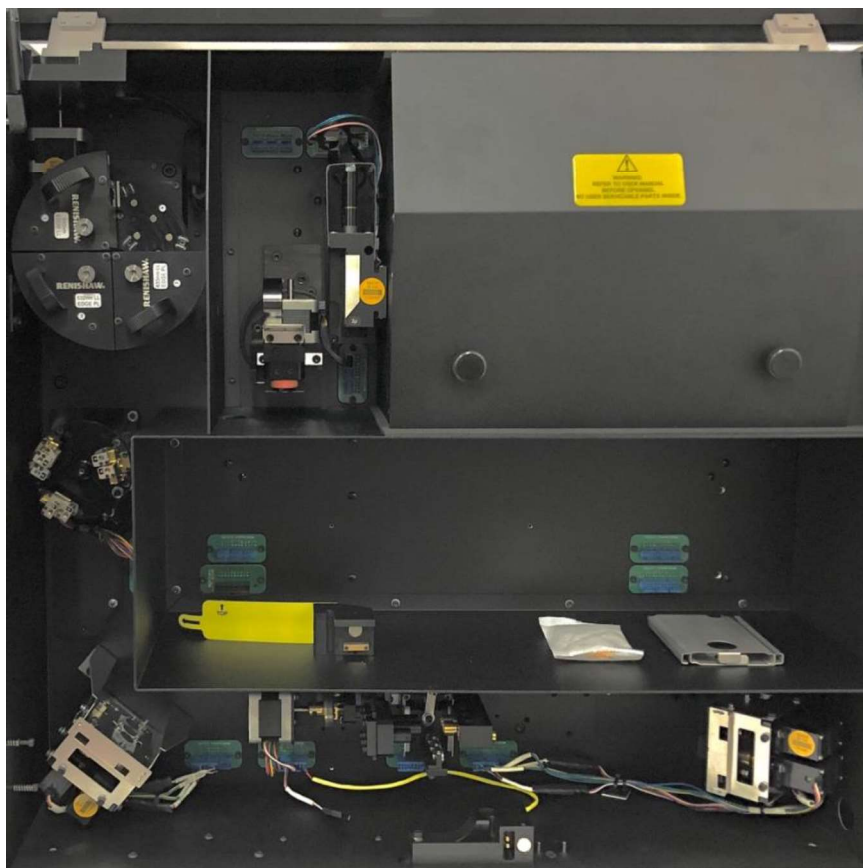


Obrázek A.3: Připravené vodní roztoky a vzorky v prázdné baňce

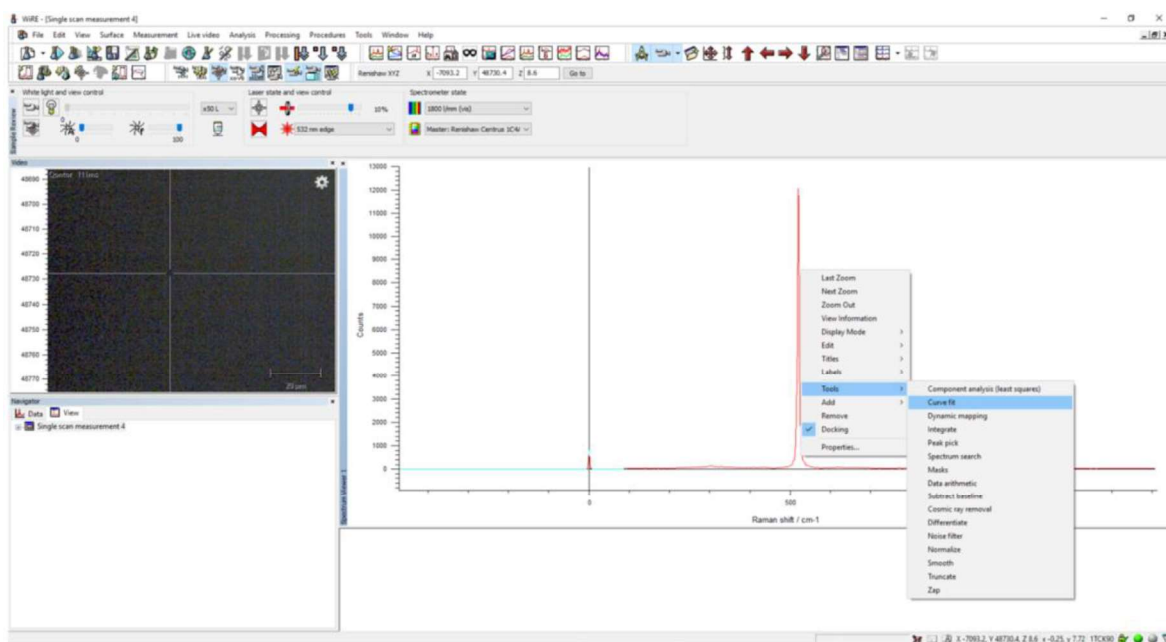


Obrázek A.4: Barevní změny během polymerizace PANI-HCl

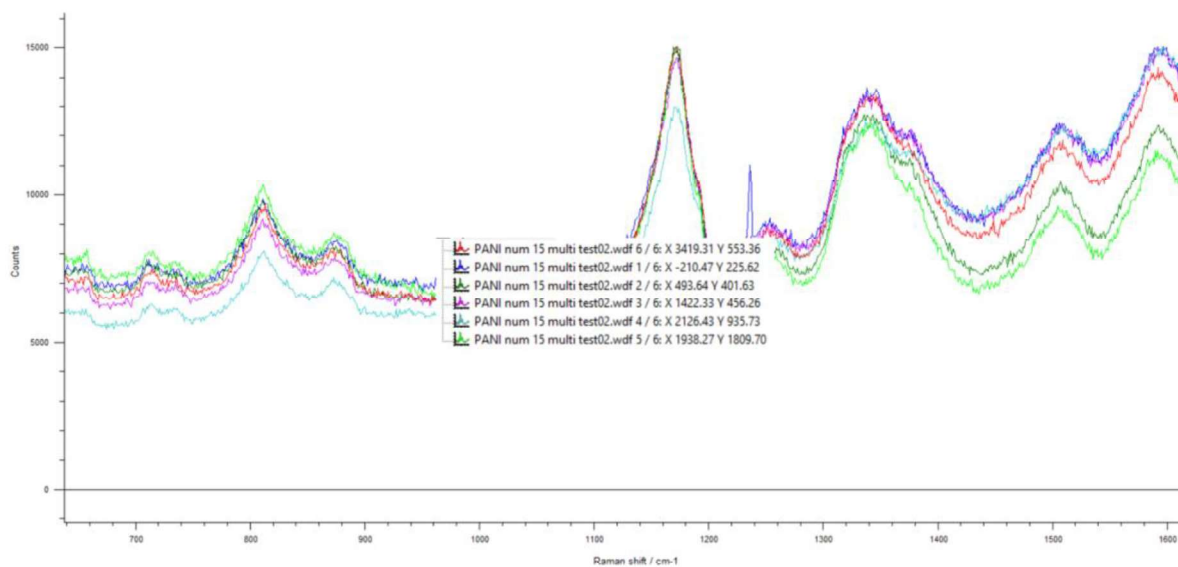
# Příloha B. Vnitřní vybavení Ramanova mikrospektrometru a použitého software pro práci s tímto přístrojem



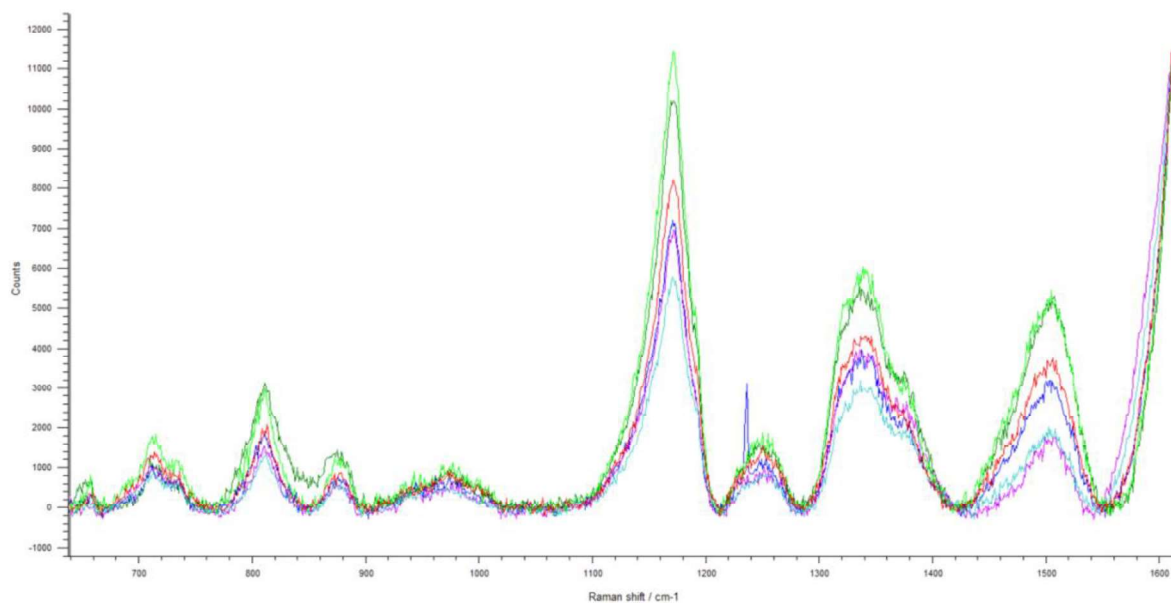
Obrázek B.1: Vnitřní vybavení Renishaw inVia Qontor Ramanova spektrometru



Obrázek B.2: Softwarové prostředí WiRe™



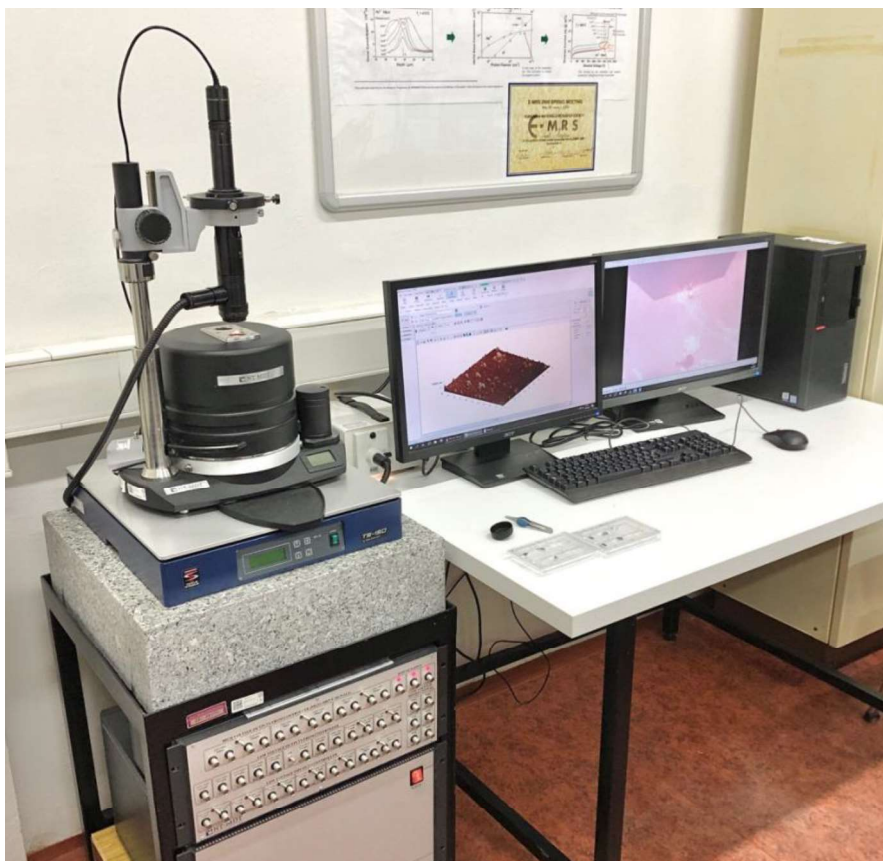
Obrázek B.3: Ramanovo spektrum bez fitování píků



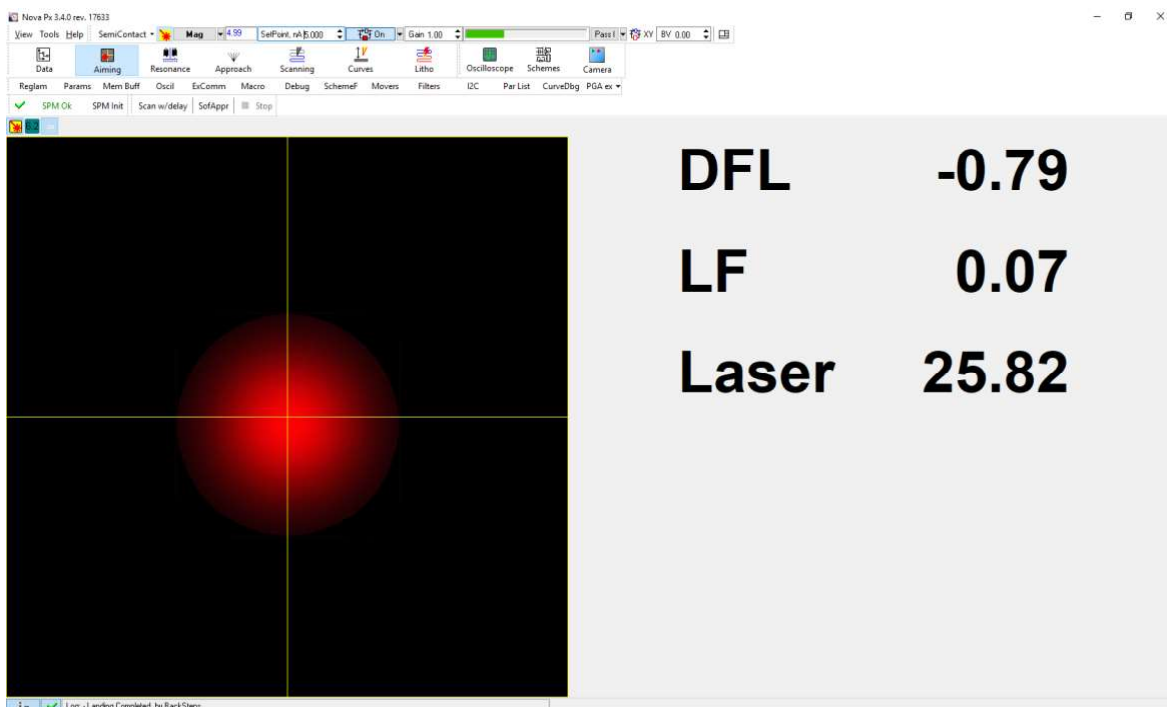
Obrázek B.4: Ramanovo spektrum s fitování píků



## Příloha C. Měření na AFM mikroskopu



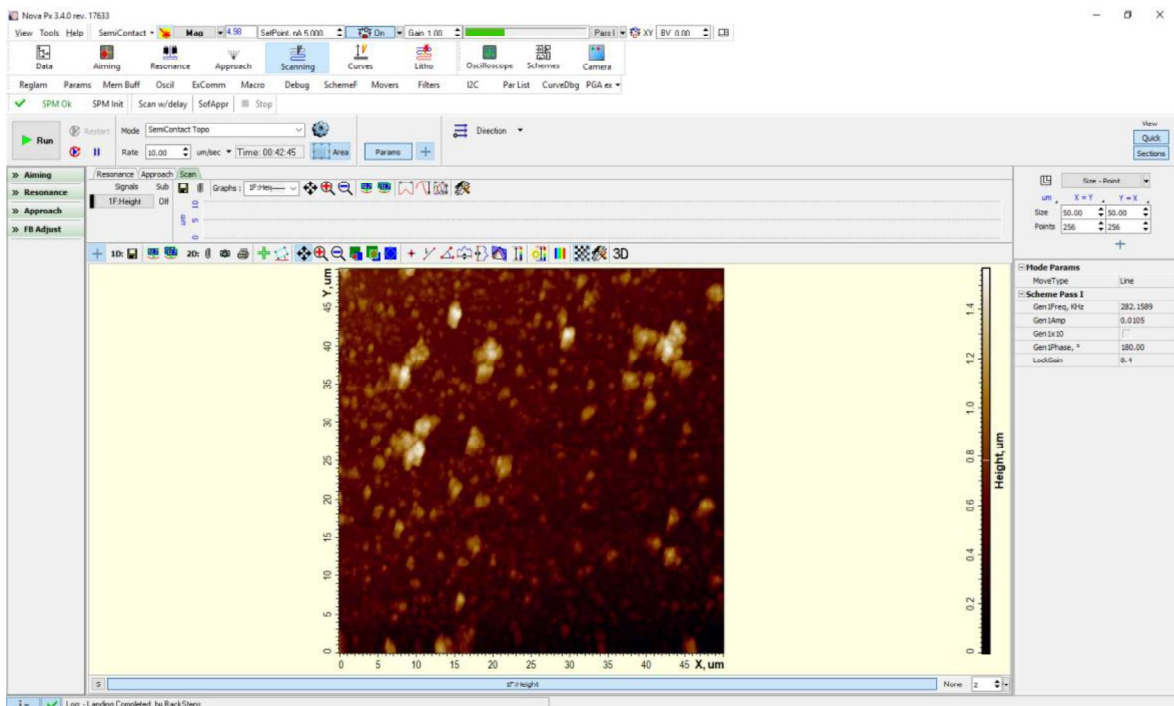
Obrázek C.1: Pracoviště pro měření s mikroskopem AFM Ntegra NT-MDT



Obrázek C.2: Nastavení paprsku laseru



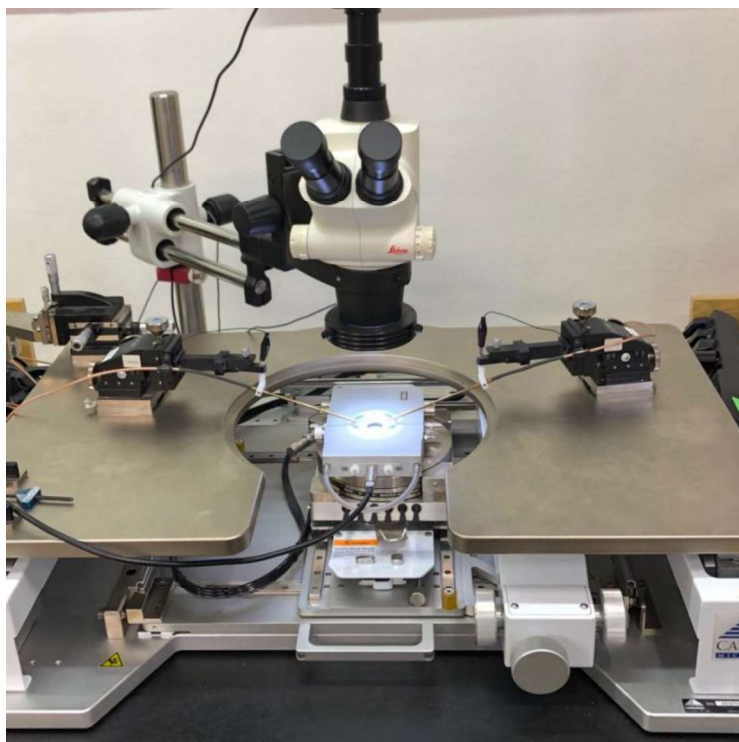
Obrázek C.3: Softwarové prostředí pro živé sledování pohybu hrotu



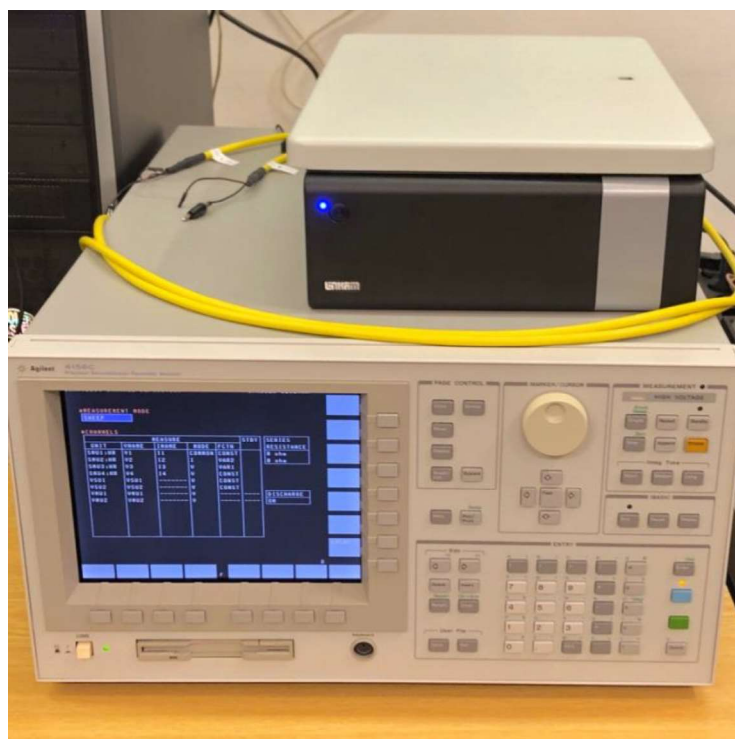
Obrázek C.4: Softwarové prostředí pro nastavení parametrů měření



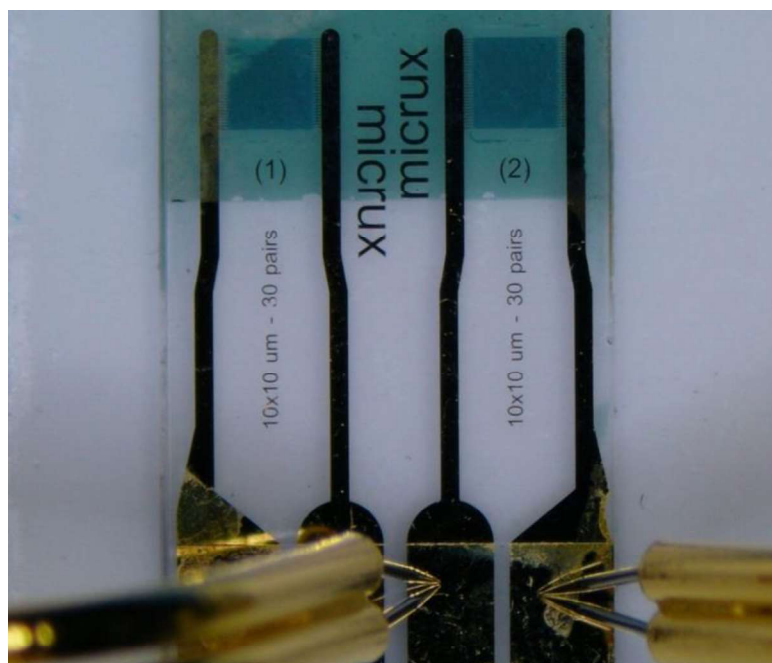
## Příloha D. Měření elektrických vlastností



Obrázek D.1: Hrotová měřicí stanice CASCADE MicroTech M150



Obrázek D.2: Parametrický analyzátor Agilent 4156C



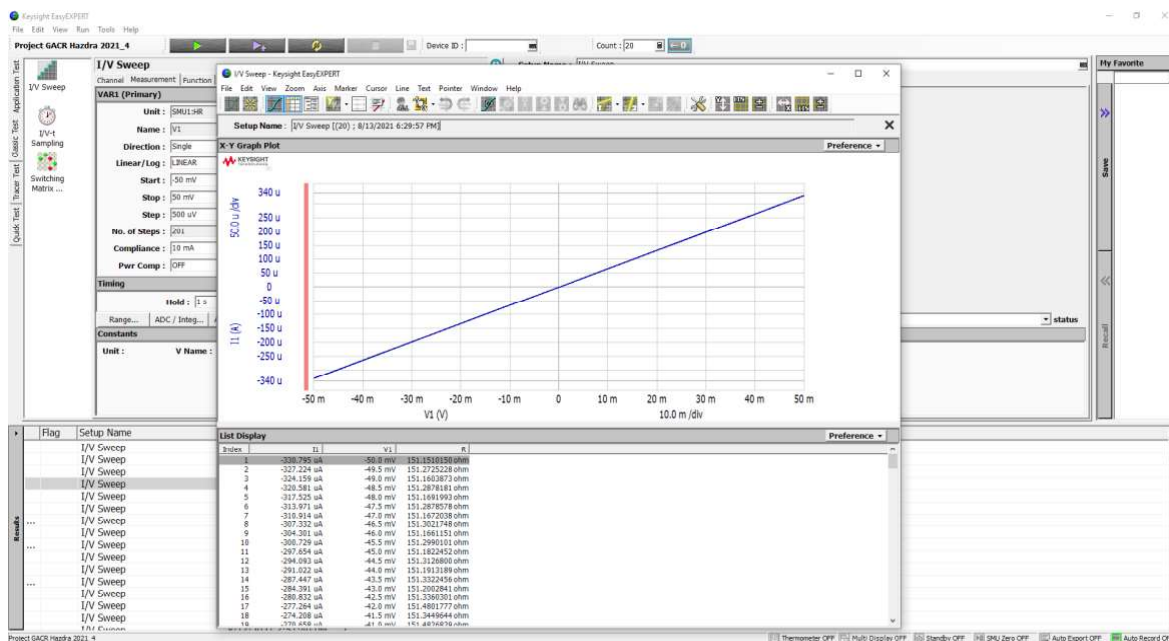
Obrázek D.3: Měření vodivosti filmu PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na elektrodách Micrux



Obrázek D.4: Měření vodivosti filmu PANI-HCl na elektrodách Micrux



Obrázek D.5: Měření vodivosti filmu PANI-CH<sub>3</sub>COOH na elektrodách Micrux



Obrázek D.6: Softwarové okno aplikace Agilent EasyExpert pro měření V-A charakteristiky