

Přírodovědecká fakulta

KATEDRA
EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY
Univerzita Palackého v Olomouci

Bakalářská práce

Magnetismus (nano)alotropů uhlíku

Autor:	Diana Václavková
Vedoucí práce:	doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.
Studijní obor:	Nanotechnologie
Forma studia:	Prezenční
Rok:	2016

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autor:	Diana Václavková
Název práce:	Magnetismus (nano)alotropů uhlíku
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	RCPTM – Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů
Vedoucí práce:	doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2016
Počet stran:	45
Počet příloh:	0
Jazyk:	Čeština
Abstrakt:	Tato práce se soustředí na (nano)alotropy uhlíku, jejich chemické syntézy a výskyt magnetismu v těchto strukturách. Hlavní zájem je kladen na grafen a vznik magnetismu v jeho krystalové mřížce jako důsledek omezení dimenzí, výskytu defektů a jiných možných situací.
Klíčová slova:	Nanostruktury, magnetismus, grafen, dopace.

Bibliographical identification:

Author:	Diana Václavková
Title:	Magnetism of carbon (nano)allotropes
Type of thesis:	Bachelor's
Department:	RCPTM – Regional centre of advanced technologies and materials
Supervisor:	doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.
Year of presentation:	2016
Number of pages:	45
Number of appendices:	0
Language:	Czech
Abstract:	This thesis is focused on carbon nanostructures, their chemical synthesis and an occurrence of magnetism in their structures. The main focus is on graphene whereby magnetic correlations emerge as a result of reduced dimensions, disorder and other possible scenarios.
Keywords:	Nanostructures, magnetism, graphene, doping.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. Mgr. Jiřího Tučka, Ph.D., a že jsem použila zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne

.....

Podpis

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala zejména vedoucímu mé bakalářské práce doc. Mgr. Jiřímu Tučkovi, Ph.D., (RCPTM, UP Olomouc), za cenné rady, podněty a veškerou pomoc a čas, který mi věnoval.

Ráda bych také poděkovala celému kolektivu skupiny v RCPTM a všem kolegům z laboratoře za vytvoření příjemné pracovní atmosféry a za pomoc při řešení problémů.

V neposlední řadě patří velký dík rodině a přátelům za psychickou podporu a pochopení při zpracování této práce.

Obsah

Úvod	8
1. Teoretická část	9
1.1. Uhlíkové (nano)alotropy a jejich fyzikálně-chemické vlastnosti	9
1.1.1. Grafit	10
1.1.2. Diamant	11
1.1.3. Nanodiamanty	11
1.1.4. Uhlíkové tečky	12
1.1.5. Uhlíkové nanotrubičky	13
1.1.6. Fulereny	14
1.1.7. Grafen	15
1.2. Způsoby indukce magnetického chování u uhlíkových (nano)alotropů	18
1.2.1. Grafit	18
1.2.2. Diamant	18
1.2.3. Uhlíkové nanotrubičky	19
1.2.4. Fulereny	19
1.2.5. Grafen	19
1.2.5.1 Magnetismus indukovaný defekty krystalové mřížky	19
1.2.5.2 Adatomy v grafenové mřížce	21
1.2.5.3 RKKY interakce	21
1.2.5.4 Okraje grafenových stuh	21
1.3. Chemické syntézy směřující k přípravě nanoalotropů uhlíku	23
1.3.1. Nanodiamanty	23
1.3.2. Uhlíkové tečky	23
1.3.3. Uhlíkové nanotrubičky	23
1.3.4. Fulereny	24
1.3.5. Grafen	24
1.3.5.1 Metoda mikromechanického štípání	24
1.3.5.2 Kapalná exfoliace grafitu	24
1.3.5.3 Termální redukce grafen oxidu	25
1.3.5.4 Chemická depozice z plynné fáze	25

2. Praktická část	26
2.1. Způsoby magnetického měření	26
2.2. Supravodivé kvantové interferenční zařízení (SQUID)	26
2.2.1. Supravodivost	26
2.2.2. Meissnerův jev	27
2.2.3. Cooperův pár	29
2.2.4. Josephsonův jev	29
2.2.5. Fyzikální podstata SQUIDu	30
2.3. Vlastní měření a zpracování dat	31
3. Diskuze	40
Závěr	42
Seznam použitých zdrojů	43
Seznam použitých symbolů a zkratk	46
Přílohy	

Úvod

Nanostrukturní materiály slouží v dnešní době jako nepostradatelné stavební jednotky pro stále se zrychlující vývoj nanotechnologií. Díky svým unikátním strukturám, výjimečným fyzikálním, chemickým, elektronickým i magnetickým vlastnostem přilákaly v posledních letech pozornost mnoha vědců. Jejich neobvyklé vlastnosti jsou důsledkem vzniku kvantových jevů v nanoměřítku a jsou závislé od konečných rozměrů a krystalových uspořádání ve vzniklých nanostrukturách. Magnetické materiály jsou základním předpokladem pro dnešní moderní technologie. V oblasti lehkých prvků, ve kterých se objevuje magnetismus, se v poslední době přesunul zájem na uhlíkové materiály. Cílem této práce je klasifikace nanostruktur na bázi uhlíku, jejich chemické syntézy a popis jejich magnetických vlastností, které tyto nanomateriály vykazují. Praktická část je soustředěna na studium dopace cizích atomů (dusík a síra) do grafenové struktury a její projev generací magnetických momentů v grafenové mřížce.

1. Teoretická část

1.1 Uhlíkové (nano)alotropy a jejich fyzikálně-chemické vlastnosti

Uhlík, nekovový chemický prvek s označením C v periodické tabulce prvků a atomovým číslem 6, je jeden ze základních stavebních kamenů živých organismů. Patří k nejvíce se vyskytujícím prvkům nejen na Zemi, ale i ve vesmíru. Jeho elektronová struktura, tvořena čtyřmi valenčními elektrony schopnými jednoduché, dvojně i trojně vazby, mu umožňuje vázat se s atomy ostatních prvků, což dává vzniku širokému spektru nových sloučenin. Valenční stav uhlíku má tedy za následek tři možné typy hybridizace: sp , sp^2 a sp^3 , v závislosti na počtu σ vazeb utvořených mezi atomy uhlíků. V přírodě ho lze najít ve dvou alotropických modifikacích – ve formě grafitu a diamantu. (1)

Alotropie je vlastnost chemického prvku se vyskytovat ve více než jedné strukturní formě. Tyto různé struktury se liší v uspořádání atomů v krystalové mřížce, což má za následek odlišné fyzikální i chemické vlastnosti. (2)

S postupným rozvojem nanotechnologií došlo k rozšíření skupiny uhlíkových alotropů. Díky svým rozměrům a rozdílným vlastnostem, které lze u těchto struktur na bázi uhlíku pozorovat, se souhrnně nazývají uhlíkové nanoalotropy. Existují dvě základní dělení.

Prvním způsobem je dělení podle závislosti na dominantním typu kovalentních vazeb, kdy se uhlíkové nanoalotropy dělí na tzv. grafenové nanostrukтуры, kde převládá sp^2 hybridizace a na skupinu nanoalotropů, obsahujících jak sp^2 tak i sp^3 hybridizované uhlíkové atomy v různých poměrech. (3)

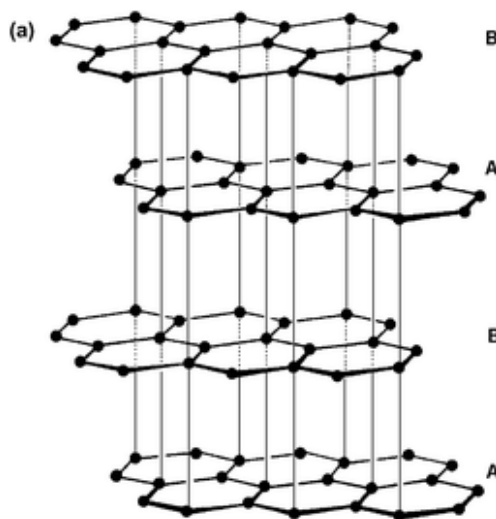
Druhým typem je dělení podle závislosti na geometrii nanoalotropů. Podle velikosti rozměrů dané částice se uhlíkové struktury dělí do čtyř základních skupin:

- 0D struktury – Částice mající všechny rozměry v oblasti nanometrů, např. fulereny.
- 1D (jednorozměrné) struktury – Částice, jejichž jeden rozměr je větší než 100 nanometrů, např. nanovlákna, nanotrubičky.

- 2D (dvojměrné) struktury – Částice, které mají dva rozměry větší než 100 nanometrů, např. grafen.
- 3D (trojměrné) struktury – Všechny rozměry částic jsou v oblasti nad 100 nanometrů, např. nanokrystaly. (3)

1.1.1 Grafit

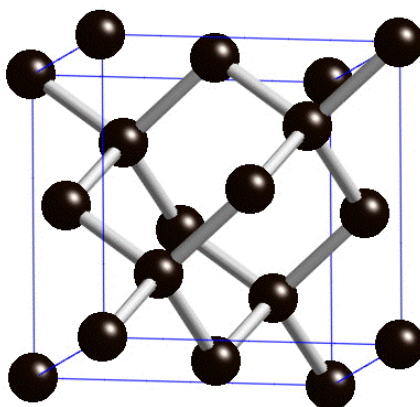
Grafit je první uhlíková alotropická modifikace, vyskytující se volně v přírodě. Byl objeven již v 16. století, ale až do 18. století byl považován za speciální případ cínu, kvůli své černé, lesklé barvě. Dnes je již známo, že grafit je tvořen vrstvením rovin „včelích pláštů“, které jsou složeny z hexagonálního uspořádání uhlíkových atomů. Každý atom je poután silnou kovalentní vazbou ke třem vedlejším uhlíkovým atomům v rovině pláště, což je příčinou vzniku sp^2 hybridizace. Roviny uhlíkových atomů jsou k sobě poutány jen slabými van der Waalovými silami, viz obr. č. 1. Díky těmto slabým interakcím mezi rovinami pláště má grafit vlastnosti měkkého materiálu. Na tvorbě krystalové mřížky se podílejí tři ze čtyř valenčních elektronů. Čtvrtý elektron je delokalizovaný a umožňuje vznik π vazby. Ta má za následek, že je grafit elektricky vodivým materiálem. (4)



Obrázek č. 1.: Struktura krystalové mřížky grafitu. Pláště hexagonálních uspořádání atomů uhlíku nejsou na sebe navázány přesně, ale vyskytuje se prostorové posunutí, viz střídání vrstev A a B. Obrázek byl upraven a převzat z (5).

1.1.2 Diamant

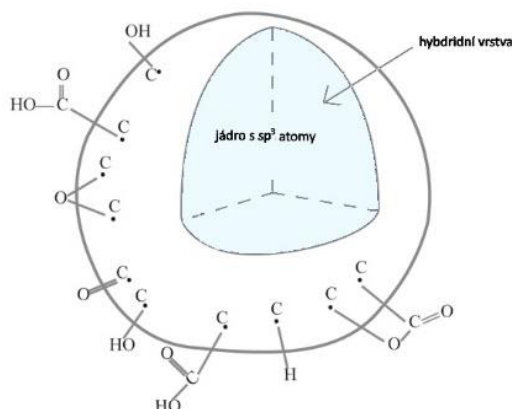
Diamant je další ze skupiny uhlíkových alotropů volně se vyskytujících v přírodě. Atomy uhlíků jsou uspořádány do plošně centrované kubické mřížky. Každý z nich je poután silnou kovalentní vazbou ke čtyřem sousedním atomům uhlíku, viz obr. č. 2. Vniklé σ vazby jsou velmi pevné díky vytvořené sp^3 hybridizaci. Toto uspořádání způsobí překryv dvou orbitalů na spojnici jader a dává diamantu vlastnost nejtvrďšího materiálu na světě. (6)



Obrázek č. 2: Struktura krystalové mřížky diamantu. Obrázek upraven a převzat z (3).

1.1.3 Nanodiamanty

Nanodiamanty jsou jediné z uhlíkových nanoalotropů, které se vyskytují volně v přírodě. Tyto nanočástice lze najít v meteoritech, kde vznikly pod velkým tlakem ještě před vytvořením sluneční soustavy. Dalším nalezištěm jsou sedimenty vzniklé před 13 000 lety před naším letopočtem. Jejich struktura je velmi podobná struktuře objemového diamantu. Jádro těchto nanočástic je tvořeno doménami s diamantovou strukturou, kde se vyskytují uhlíkové atomy s sp^3 hybridizací. Jádro je obaleno oblakem uhlíkových atomů s sp^3 a sp^2 hybridizacemi, které dále interagují s okolním prostředím, viz obr. č. 3. Průměr částic je od 1 nm do 20 nm. Pokud nanodiamanty mají větší průměr než 20 nm, struktura začíná vykazovat chování objemového diamantu. Díky své elektronové struktuře jsou nanodiamanty tepelně vodivé při pokojové teplotě. Vykazují vysokou tvrdost, způsobenou diamantovými doménami v jádře. Jednou z důležitých vlastností je jejich biokompatibilita. (7)



Obrázek č. 3: Struktura nanodiamantu. Obrázek byl upraven a převzat z (7).

1.1.4 Uhlíkové tečky

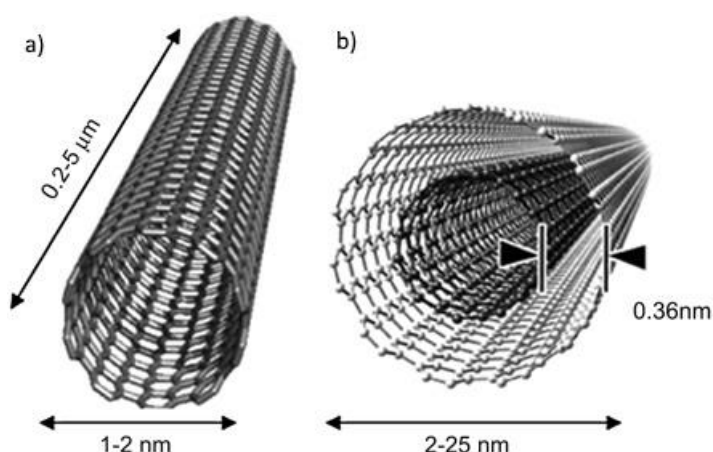
Další uhlíkovou nanostrukturou jsou uhlíkové tečky. Tyto kvazisférické nanočástice, s průměrem od 2 nm do 10 nm, jsou tvořeny kombinací grafitického a turbostatického uhlíku v různých poměrech. Uhlíkové atomy jsou převážně v sp³ hybridizaci. Uhlíkové tečky mají nenulový zakázaný pás a s rostoucí velikostí částice roste i šíře zakázaného pásu. Díky své velikosti se jejich vlastnosti odvíjí od kvantových jevů. Uhlíkové tečky dělíme podle jejich vzniku do dvou základních skupin.

První skupinu tvoří uhlíkové kvantové tečky, částice s velikostí menší než 10⁻⁹ m. Poprvé byly objeveny v roce 2004 během čištění jednovrstevné uhlíkové nanotrubičky pomocí elektrolýzy. K jejich významným vlastnostem patří výborná rozpustnost a silná luminiscence. Důležitým aspektem je jejich nízká toxicita a dobrá biokompatibilita, což z nich dělá výborné adepty na biomolekulové procesy v lékařství.

Do druhé skupiny patří grafenové kvantové tečky. Tyto nanočástice jsou definovány jako produkty získané stříháním grafenové monovrstvy na malé kousky (vločky). Grafenové kvantové tečky jsou převážně tvořeny sp² hybridizovanými atomy uhlíku. Jejich rozměry jsou omezeny ve všech třech dimenzích a nedosahují větších velikostí než několik nanometrů. Z experimentálních pokusů bylo dokázáno, že šíři zakázaného pásu lze ovlivnit změnou velikosti, tvaru a geometrie těchto nanočástic. Kvantové omezení a vlastnosti okrajů způsobují nenulový zakázaný pás. To dává grafenovým kvantovým tečkám výjimečné elektrické a optické vlastnosti. (8)

1.1.5 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky byly objeveny a popsány jako jedny z prvních nanoalotropů uhlíku. Základem těchto nanostruktur je srolovaná hexagonální mříž, tvořena uhlíkovými atomy s sp^2 hybridizací. Jejich plocha je stočena do tvaru cylindrického válce, viz obr. č. 4. Každý uhlíkový atom v hexagonální mřížce je spojený silnou kovalentní vazbou ke svým třem sousedním atomům, díky čemuž nanotrubičky vykazují vysokou pevnost materiálu. Nejjednodušší nanotrubička je tvořena jednou srolovanou grafenovou vrstvou tvořící dutý obal tohoto nanoalotropu o průměru 0.4 – 2 nm. Délka nanotrubičky může mít až několik mikrometrů. Poměr mezi průměrem a délkou dané trubičky často přesahuje hodnoty nad 10 000, což z nanotrubiček dělá nejvíce anizotropní uměle vyrobený materiál na světě. V závislosti na počtu srolovaných hexagonálních vrstev, lze tyto struktury dělit na jedno, dvou a vícestěnné nanotrubičky. (3, 9)

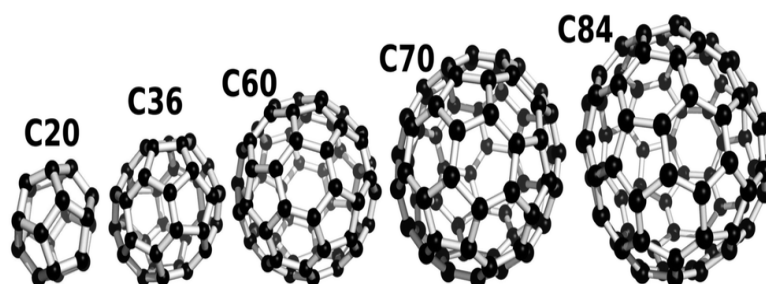


Obrázek č. 4: Struktura nanotrubiček. Obrázek 4 a) popisuje strukturu jednovrstevné uhlíkové nanotrubičky. Na obrázku 4 b) je zobrazena dvouvrstevná uhlíková nanotrubička. Obrázek byl upraven a převzat z (10).

Podle popisu srolované hexagonální vrstvy lze rozlišit dva typy příprav nanotrubiček, v závislosti na jejich chirálním vektoru. Chirální vektor rozhoduje o tom, zdali mají okraje trubiček cikcak (dále značené jako ZigZag z angl. ZigZag) nebo židličkovou (dále značené jako Armchair z angl. Armchair) strukturu.

1.1.6 Fulereny

Fulereny jsou sférické molekuly s dutým vnitřkem. Jejich struktura je tvořena sp^2 uhlíkovými atomy, které jsou uspořádány do dvanácti pentagonů v ideálním případě, a ze početného počtu hexagonů. Konečný počet hexagonů je závislý na celkovém počtu uhlíkových atomů v dané struktuře. Skupiny pentagonů způsobují výsledný sférický tvar molekuly. V pevném stavu mají fulereny plošně centrovanou kubickou mřížku, což způsobuje vysokou tepelnou odolnost těchto uhlíkových nanoalotropů. Experimentálně bylo ověřeno, že klec molekuly fulerenu se začne rozpadat až při teplotě nad 10 000 °C. Poprvé byly popsány roku 1985, kdy byla objevena molekula C_{60} . Tato významná molekula byla pojmenována Buckyball C_{60} , podle amerického architekta Buckminstera Fullerena, jehož stavby připomínaly svojí strukturou tvar této uhlíkové nanostruktury. Krátce po tomto objevu došlo k objevení dalších derivátů fulerenů s větším či menším počtem atomů, viz obr. č. 5. (3)

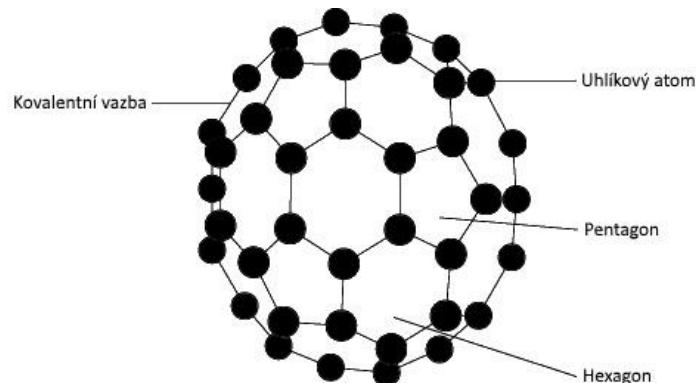


Obrázek č. 5: Schéma struktur fulerenů s rostoucím počtem hexagonů v molekule. Obrázek byl upraven a převzat z (11).

Buckyball C_{60}

Tento 0D uhlíkový nanoalotrop je nejjednodušší fulerenová molekula s průměrem přibližně 0.71 nm. Je tvořená 12 pentagonovými a 20 hexagonovými členy, viz obr. č. 6. Všechny atomy uhlíku mají sp^2 hybridizaci, ale kvůli sférickému tvaru molekuly se vyskytují i sp^3 vazby. Díky svým molekulovým vlastnostem a konečné velikosti, čisté molekule C_{60} chybí mnohé základní vlastnosti uhlíkových nanostruktur, jako je například jejich vodivost či mechanická odolnost. Když se pomínou tyto chybějící vlastnosti, morfologická struktura této nanočástice z ní dělá velice užitečný lapač radikálů. Díky svému sférickému tvaru a elektronovému nedostatku s třiceti dvojnými vazbami mezi atomy uhlíků, C_{60} reaguje jednoduše se všemi možnými

volnými radikály. Proto se často tato uhlíková nanostruktura charakterizuje jako tzv. radikálová houba.



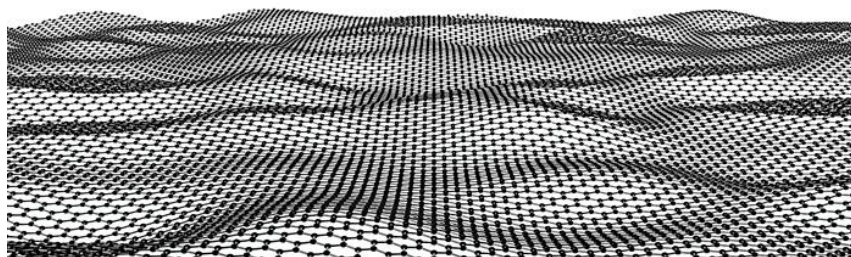
Obrázek č. 6: Struktura fulerenu C_{60} . Obrázek byl upraven a převzat z (11).

Další důležitou vlastností C_{60} je schopnost chovat se jako elektronový akceptor v donor-akceptorových stavech. Zajímavá je také vlastnost formovat supravodivé krystaly po dopování alkalickými kovy, kdy účast alkalických kovů ve struktuře molekuly C_{60} způsobuje supravodivost při nízkých teplotách. (12)

1.1.7 Grafen

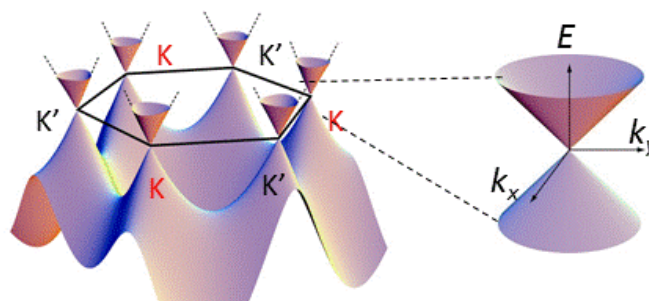
Grafen je dvojrozměrný (2D) krystal, za jehož objev byla roku 2010 udělena Nobelova cena za fyziku Konstantinu Novoselovi a Andre Geimovi. (13)

Tento nanoalotrop je označován jako 2D látka, navzdory tomu, že není úplně rovný plát, ale spíše vlnící se síť tvořena atomy uhlíků, viz obr. č. 7. Jemné vlnění, které se vyskytuje ve třetím rozměru struktury a má velikost maximálně do 1 nm, způsobuje potlačení vibrací a následné snížení celkové energie systému. To má za následek stabilizaci této 2D struktury. Grafen je základním stavebním kamenem nanotrubiček, fulerenů i grafitu samotného. (14)



Obrázek č. 7: Hexagonální vlnící se síť atomů uhlíků, tvořící grafen. Obrázek byl upraven a převzat z (13).

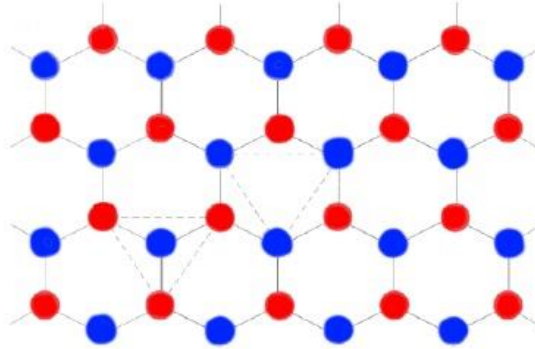
Atomy uhlíku v grafenové síti jsou uspořádány do 2D hexagonální mřížky s sp^2 hybridizací. Délka vazby mezi dvěma atomy uhlíku v jedné rovině má délku $a = 0.142$ nm. Nehybridizované p orbitaly, které vznikají v uhlíkových atomech, jsou kolmé na rovinu struktury grafenové vrstvy a vytváří tak π vazbu, díky které je tento krystal aromatický. Vodivostní a valenční pás není oddělen zakázaným pásem, což dává grafenu výjimečné vlastnosti. Dochází tu k dotyku ve dvou bodech reciprokého prostoru, K a K' (viz obr. č. 8), důsledkem hexagonální symetrie krystalové mřížky. Bez dopování grafenu elektrony zaplňují valenční pás právě po tyto body, nazývající se Diracovy body. To má za následek, že vodivostní pás je prázdný. (15)



Obrázek č. 8: Zobrazení pásové struktury v grafenu s přiblížením na Diracův bod K. Obrázek byl upraven a převzat z (16).

Grafenová 2D struktura je složena ze dvou ekvivalentních trojúhelníkových podmříží α a β , viz obr. č. 9. Tento uhlíkový nanoalotrop má pozoruhodné termoelektrické vlastnosti. Je skvělým vodičem, jelikož se elektrony přenáší velikou rychlostí v prostoru mřížky. Vodivost vzniká kvůli nízké hustotě defektů v grafenové mřížce, což značně uvolní cestu pro elektrony, které se mohou pohybovat podél grafenové roviny rychlostí až 10^6 ms^{-1} . Takto rychle se pohybující elektrony v grafenu vykazují chování nehmotných relativistických částic s vlastnostmi Diracových fermionů. (6)

Po připojení napětí napříč strukturou grafenu lze upravovat šíři vodivostního pásu od 0 až po 0.25 eV. Vysoká vodivost a schopnost být vodivým i za normálních podmínek (při pokojové teplotě) jsou další důležitou vlastností této nanostruktury.



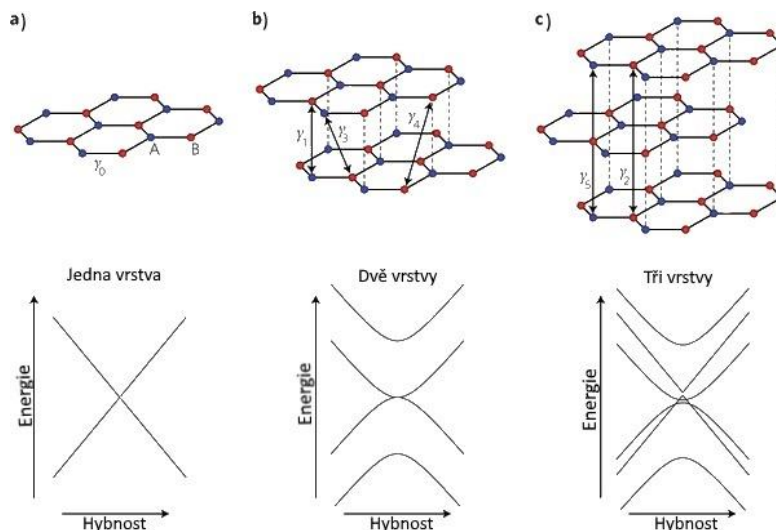
Obrázek č. 9: Struktura grafenové mřížky. Barvy zobrazují dvě různé podmřížky grafenové sítě. Obrázek byl upraven a převzat z (17).

Pod pojem grafen patří tři skupiny, dělené podle počtu vrstev obsažených ve vzorku, vykazující různé vlastnosti, viz obr. č. 10.

První skupinou je jednoatomární vrstva grafenu. Tato skupina má tloušťku pouze jednoho atomu s hexagonálním uspořádáním atomů uhlíku a označujeme ji jako jednovrstvý grafen (0D). Pro tuto skupinu je charakteristické, že se chová jako polovodič s nulovým zakázaným pásem.

Druhou skupinu tvoří dvouvrstvý grafen, tedy dvě vrstvy nad sebou. Zde je typický překryv vodivostního a valenčního pásu, čímž jej řadíme mezi polokovy.

Poslední skupinou je vícevrstvý grafen, kde za grafenovou strukturu lze považovat nanostruktury obsahující maximálně 10 vrstev. Při vyšším počtu vrstev dochází k většímu překryvu vodivostního a valenčního pásu, což vede k tomu, že se struktura chová jako objemový grafit a ztrácí své výjimečné vlastnosti. (6)



Obrázek č. 10: Překryv pásů energie pro grafenové struktury pro 1 vrstvu - 10a), pro dvě vrstvy – 10 b) a pro tři vrstvy – 10 c). Obrázek byl upraven a převzat z (16).

Grafen je jedinečný v mnoha ohledech, kvůli své velké síle v tahu patří mezi nejpevnější materiály na světě. Díky jeho výjimečným vlastnostem je slibným materiálem pro elektronické a spintronicke aplikace. Jeho použití je však limitováno jeho nepříliš snadnou ani levnou výrobou.

1.2 Způsoby magnetického chování u uhlíkových (nano)alotropů

1.2.1 Grafit

Objemový grafit s ideální strukturou je diamagnetický. Pokud se vyskytnou defekty ve struktuře, může dojít k výskytu spontánní magnetizace. Například v případě porézního grafitu, kde se ve struktuře vyskytují hexagonální díry, je spontánní magnetizace přítomná. Její původ záleží na velikosti a uspořádání těchto defektů – může vykazovat jak polovodičové, polokovové tak kovové vlastnosti. (4, 18)

1.2.2 Diamant

Tento uhlíkový alotrop je izolátor se zakázaným pásem o šířce 5.3 eV. Jeho magnetická susceptibilita je tvořena třemi příspěvky. První dva členy jsou diamagnetické, jejich původ je v jádře a valenčních elektronech. Poslední člen je paramagnetický. Jeho původ můžeme hledat v magnetických dipólových přechodech mezi valenčními a vodivostními pásy a v závislosti symetrie na chemických vazbách.

Avšak tento příspěvek je velice malý a ve skutečnosti zanedbatelný. Proto diamant vykazuje diamagnetické chování. (19)

1.2.3 Uhlíkové nanotrubičky

V jednovrstevných trubičkách jsou magnetické vlastnosti šířeny především spinovou polarizací a proudem podél obvodu, pokud je aplikováno vnější magnetické pole podél osy válce. Navenek vykazují diamagnetické chování. (6)

1.2.4 Fulereny

Magnetické vlastnosti u fulerenů se vyskytují jen na krátké vzdálenosti a jsou tvořeny dvěma příspěvky. První příspěvek má původ v hexagonálních členech a je diamagnetický. Druhý magnetický člen je dodán od pentagonů a vykazuje paramagnetické chování. Ačkoliv hexagonální členy převažují v celkové struktuře nanoalotropu, se zvyšující se velikostí molekuly a rostoucím počtem hexagonů celkový diamagnetický příspěvek zůstává nezměněn.

Slabé feromagnetické chování bylo pozorováno v derivátech fulerenů, zahrnujících molekulu C₆₀. Feromagnetismus byl pozorován u této molekuly při teplotě 16 Kelvinů. K feromagnetickému uspořádání dochází díky formaci ionto – radikálového páru, jakožto výsledek přeměny náboje z π orbitalů donorové molekuly. (6, 20)

1.2.5 Grafen

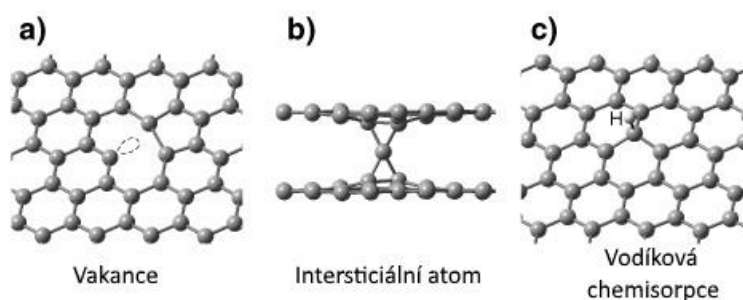
Čistý grafen vykazuje diamagnetické chování. Uhlíkové atomy s sp^2 vazbou mají nepárové elektrony, které přivádějí magnetické uspořádání do uhlíkových struktur.

Experimentální pozorování magnetického uspořádání v tomto nanoalotropu je často vysvětleno přítomností nečistot, tvaru okrajů zkoumaného vzorku či defekty krystalové mřížky. Protože magnetismus vznikající v grafenu má potenciál pro budoucí uplatnění v elektronice a především spintronice, je jeho původu věnována větší pozornost. (21)

1.2.5.1 Magnetismus indukovaný defekty krystalové mřížky

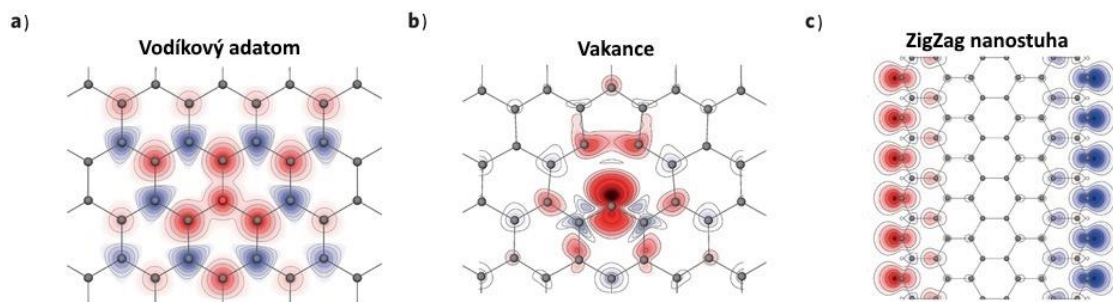
Čistý grafen je kovový a předpokládá se, že je nemagnetický, důsledkem kombinace p orbitalů, které jsou kolmé na rovinu grafenu. V této struktuře dochází k vytvoření značné π vazebné sítě s delokalizovanými π elektrony. Nicméně magnetické

uspořádání se v grafenu objeví, pokud existují defekty v krystalové mřížce. Tyto defekty se souhrnně označují jako p_z vakance krystalové mřížky. P_z vakance zahrnují nejen lokální topologické odchylky, intersticiální atomy a vakance, ale i cizí atomy v grafenové mřížce (adatomy) a smíšené $sp^2 - sp^3$ hybridizace, viz obr. č. 11. Tyto defekty vnáší do struktury sp^3 funkcionalizaci, která generuje magnetické momenty v grafenové mřížce. V případě těchto defektů je jeden uhlíkový atom oddělen od konjugované π vazby grafenové vrstvy, což vede ke vzniku kvazilokalizovaných stavů na Fermiho hladině. Vznik těchto stavů způsobí, že volné elektrony se začnou pohybovat v jedné z grafenových podmřížek. Přítomnost těchto defektů dává vzniku feromagnetického uspořádání v grafenové vrstvě, viz obr. č. 12b). S rostoucí vzdáleností od defektu však toto uspořádání vymizí. (3)



Obrázek č. 11: Grafenová struktura obsahující defekty. Obrázek 11 a) zobrazuje vakanci, 11 b) intersticiální atom a na obrázku 11 c) je znázorněna struktura pro vodíkovou chemisorpci. Obrázek byl upraven a převzat z (6).

Teorie předpokládá, že pokud se dva defekty vyskytnou v α podmřížce, jsou feromagneticky spojeny a antiferomagneticky poutány k defektu, který se nachází v β podmřížce. Pokud se defekty vyskytují v obou podmřížkách, s rovnou pravděpodobností výskytu, celková struktura vykazuje antiferomagnetické chování. V případě, že se vakance objeví jen v jedné ze dvou podmřížek, struktura vykazuje feromagnetické vlastnosti. (19)



Obrázek č. 12: Znárodnění indukce lokálních magnetických momentů v podmřížkách grafenu, rozlišené příslušnými barvami. Obrázek 12 a) zobrazuje případ pro dopaci grafenu vodíkovými atomy. Obrázek 12 b) zobrazuje případ vakance. Na obrázku 12 c) je znárodnění indukce lokálních magnetických momentů v případě stříhu okrajů grafenové mříže ve tvaru ZigZag. Obrázek byl upraven a převzat z (20).

Aby se grafen stal magnetický, musí být defekty vzdáleny od sebe dostatečně daleko. Měla by jich být nízká koncentrace, aby nedošlo k vyrušení magnetického chování a případnému rozpadu grafenu vlivem vnitřních fluktuací. (3)

1.2.5.2 Adatomy v grafenové mřížce

V případě adatomů dochází v grafenové mřížce k hybridizaci sousedních uhlíkových atomů, kdy se na uhlíkové atomy naváží cizí atomy. To způsobí přechod uhlíkových atomů do stavu sp^3 hybridizace a uhlíkové struktury začnou vykazovat nenulový magnetický moment, viz obr. 12a). Vzniklé magnetické uspořádání je však jen na krátké vzdálenosti. Pokud dojde k překročení limitní meze dopace cizích atomů do mřížky grafenu, dojde k přetrhání vazeb mezi uhlíkovými atomy a vzniklý magnetismus zaniká. (3)

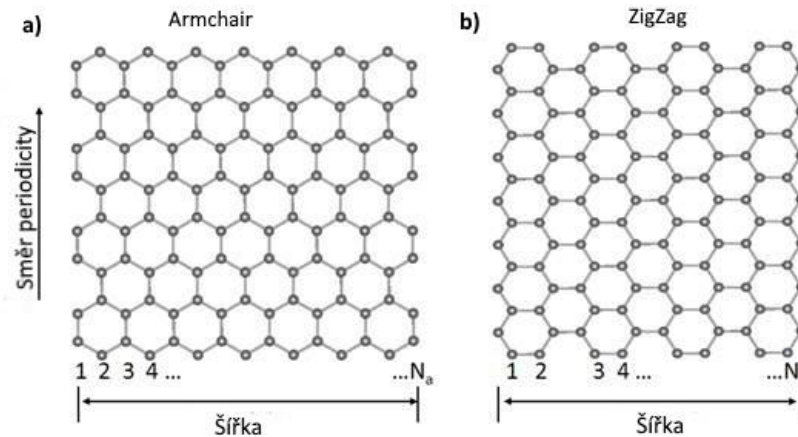
1.2.5.3 RKKY interakce

Lokalizované magnetické momenty interagují na RKKY interakce (3). Avšak v nedávných experimentech žádné interakce mezi lokálními magnetickými momenty nebyly natolik silné, aby ustanovily magnetické chování v celém grafenovém prostoru. Pouze malé oblasti grafenových struktur vykazují magnetické chování, které má často původ superparamagnetický. (21)

1.2.5.4 Okraje grafenových stuh

Další ze způsobů vysvětlení magnetického chování je závislost indukovaného náboje na okrajích grafenu a vzájemných interakcích, které mezi nimi nastávají, viz obr. č. 12c). Tento případ byl vysvětlen u grafenových stuh, proužků grafenu o šířce pásu několika nanometrů, střížených v Armchair nebo ZigZag směru, jak je naznačeno na

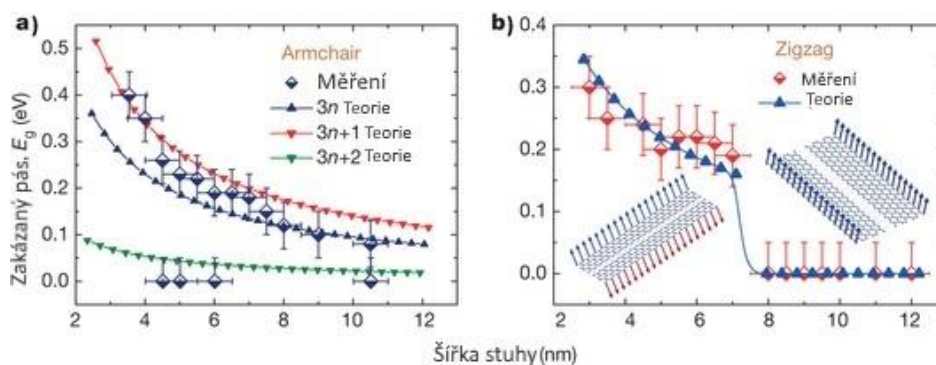
obr. č. 13. Okrajové stavy indukují ploché pásy energií (pásy s malým rozptylem), jenž se projeví v pících hustoty stavů Fermiho hladiny, ukazující polarizaci spinu. Vznik těchto píků naznačuje magnetickou nestabilitu, doprovázenou vývojem magnetických momentů na okrajích stuh. (22)



Obrázek č. 13: Struktura grafenových stuh. Obrázek 13 a) zobrazuje grafenové stuhy střižené do Armchair okraje. Na obrázku 13 b) je zobrazeno střížení pro okraje ZigZag. Obrázek byl upraven a převzat z (3).

V základním magnetickém stavu lze zaznamenat otevření pásové mezery na Fermiho hladině, kdy jsou uhlíkové atomy na hranách podél jedné strany spojeny feromagneticky mezi sebou a antiferomagneticky s atomy uhlíku na opačné straně. Spojením podél magnetických momentů, nacházejících se na okrajích, může být ovlivněno dopování nanostruktury elektrony a dírami. (23)

Bylo dokázáno, že profil píku hustoty stavů silně závisí na geometrii okrajů stuh. V případě Armchair vzniká nemagnetické uspořádání. Pro ZigZag okraje se projevuje magnetické uspořádání a to tak, že vnitřní magnetické interakce okrajů mezi spiny opačných konců jsou zprostředkovány pomocí p elektronů, viz obr. č. 14. V závislosti na struktuře okrajů a tvaru grafenového listu vzniká ve struktuře buďto feromagnetické či antiferomagnetické uspořádání. (3)



Obrázek č. 14: Strovnání indukce magnetismu pro případ Armchair (obr. 14 a) a ZigZag (obr. 14 b)) nanotuh. Obrázek byl upraven a převzat z (20).

1.3 Chemické syntézy směřující k přípravě (nano)alotropů uhlíku

1.3.1 Nanodiamanty

Jak již bylo uvedeno v úvodu této práce, nanodiamanty lze volně nalézt v přírodě. Nejčastěji jsou obsaženy v ropě o koncentraci do tisíců částic. Vyskytují se také v meteoritech, mezihvězdném prachu, mlhovinách, a také v sedimentech na Zemi. V laboratořích je lze připravit pomocí depozice plynů, či výbuchem vysoce reaktivních materiálů. (23)

1.3.2 Uhlíkové tečky

Byly objeveny během elektroforézního čištění jednotěnných uhlíkových nanotrubiček za přítomnosti obloukového výboje. Nejčastější formou přípravy je metoda užití laserové ablace, kdy se smísí grafitový prášek a cement. Laserová ablace vytvoří základní strukturu uhlíkových atomů, které jsou ošetřeny oxidační kyselinou. Ta obohatí povrch vzniklých uhlíkových teček o reaktivní kyslíkové skupiny. (5)

1.3.3 Uhlíkové nanotrubičky

Jsou tu dva možné způsoby přípravy. První z přístupů je tzv. bottom – up, neboli přístup odspodu nahoru. Mohou být připraveny jednotěnné či víceštěnné trubičky, v závislosti na počtu srolovaných vrstev grafitu do cylindrického tvaru podél mřížkového vektoru. Druhým způsobem, jak připravit nanotrubičky, je užitím syntézy za pomoci obloukového výboje, laserové ablace či chemické depozice z plynné fáze.

První dva způsoby používají uhlíkové prekurzory pevných látek k zaručení uhlíkových zdrojů potřebných pro růst nanoalotropu. Tyto procesy vyžadují uhlíkové vypařování za vysokých teplot a zaručují vysoce kvalitní, čisté nanostruktury. Chemická depozice z plynu využívá uhlovodíkové plyny jako zdroje pro uhlíkové atomy a kovové katalyzátory jako zrnka pro růst nanotrubiček za relativně nízkých teplot (500 – 1000 °C). (24)

1.3.4 Fulereny

Většina fulerenů je vyráběna vypařováním z grafitu za použití obloukového a plazmového výboje, či za pomoci laserového ozáření. Produkty, které získáme užitím těchto metod, obsahují malé procento větších fulerenů. Nejčastějším derivátem je molekula C₆₀. Získaný mix fulerenů se dále zpracovává za použití extrakce s benzenem či toluenem. (25)

1.3.5 Grafen

Většina uhlíkových nanostruktur je tvořena z 2D hexagonální uhlíkové sítě. V praxi je bohužel nemožné vytvořit tuto síť s přístupem bottom-up, neboli odspodu nahoru. K izolaci vrstvy grafenu vedla dlouhá cesta. V dnešní době existuje několik možných způsobů, díky kterým lze připravit vrstvy grafenu o jednoatomární tloušťce. V této práci zmíním pouze čtyři ze základních technik, které jsou používány nejvíce. (3)

1.3.5.1 *Metoda mikromechanického štípání*

Metoda mikromechanického štípání způsobila průlom ve výrobě i výzkumu 2D materiálů. Poprvé byla tato metoda použita Novoselovem. Způsob přípravy grafenových vzorků tkví v použití lepící pásky, která se přiloží ke grafitu a následuje uchycení vzorku na vhodně zvolené podložce. Tato metoda je nevýhodná kvůli tomu, že nelze připravit vzorky menší než 100 μm.

1.3.5.2 *Kapalná exfoliace grafitu*

Grafénové monovrstvy lze připravit pomocí kapalně exfoliace grafitu v organických rozpouštědlech za užití ultrazvuku. Tato metoda je vhodná pro přípravu vzorků lepší kvality, než v případě užití metody mikromechanického štípání.

1.3.5.3 Termální redukce grafen oxidu

Tato metoda využívá grafen oxid, který vznikl oxidací grafitu za účinku silného oxidačního činidla. Vrstvy grafen oxidu je jednodušší exfoliovat ve vodě, a po následné redukci lze získat stabilní grafenové vrstvy. Grafen lze také získat z grafen oxidu termální redukcí v přítomnosti inertního plynu.

1.3.5.4 Chemická depozice z plynné fáze

Chemická depozice z plynné fáze je jeden z dalších způsobů, jak připravit vzorky grafenu. Grafenové listy s velikostí dosahující až několika cm^2 se získávají z vhodně zvoleného kovového substrátu a grafitu.

2. Praktická část

2.1. Způsoby magnetického měření

Existují mnohé způsoby, jak změřit magnetické pole a magnetické vlastnosti daného materiálu. Všeobecně se měřící metody dělí na tři základní skupiny. Do první patří takzvané silové metody, založeny na silových účincích magnetického pole. Druhou skupinu tvoří indukční metody, způsoby magnetického měření, které vyplývají z Faradayova zákona elektromagnetické indukce. Do třetí skupiny se řadí metody, které jsou závislé na změnách materiálových vlastností. V dnešní době existuje mnoho magnetických detektorů. Doposud nejcitlivější detektor magnetického toku je detektor s názvem supravodivé kvantové interferenční zařízení (dále značené jako SQUID z angl. Superconducting Quantum Interference Device). (26, 27)

2.2. Supravodivé kvantové interferenční zařízení (SQUID)

Tento magnetometr umožňuje měřit extrémně malé magnetické signály díky své vysoké citlivosti měření, která dosahuje řádu 10^{-15} T. Jeho užitím jsme schopni detekovat magnetické signály např. mozku či srdce. Tento fyzikální detektor je, jak již vyplývá z jeho názvu, spjat s mnoha významnými fyzikálními jevy, které jsou klíčové k porozumění tohoto zařízení. (27, 28)

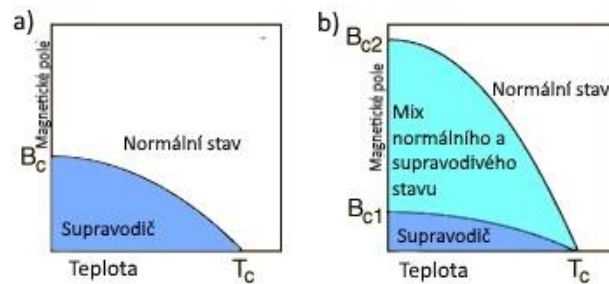
2.2.1. Supravodivost

Supravodivost je fyzikální jev, který pozorujeme při teplotách blížících se absolutní nule. Při těchto nízkých teplotách přecházejí některé materiály do tzv. supravodivého stavu. Poprvé byl tento jev pozorován v roce 1911 nizozemským fyzikem Kamerlinghem Onnesem. Objevil, že pokud rtuť zchladíme pod 4.2 Kelvina, její odpor klesne na neměřitelné hodnoty. Tato teplota, s označením T_c , se nazývá kritická teplota a každý materiál má svou vlastní charakteristickou kritickou teplotu. Mechanismus, který vysvětluje možnost supravodivosti, je vysvětlen pomocí BCS teorie (28). Princip supravodivosti spočívá ve fononové výměně mezi párovými elektrony (viz obr. č. 18), kde vzdálenost mezi elektrony je rovna jejich koherentní délce. Při

supravodivosti daný materiál nevykazuje žádný odpor proti procházejícímu proudu, a tím se neuvolňuje žádné chemické teplo ve vzorku. (29)

Obecně dělíme supravodivé materiály do tří základních kategorií:

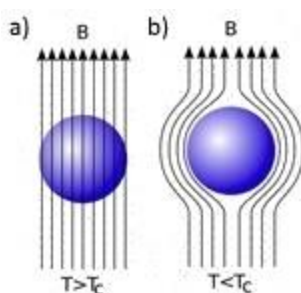
- Supravodiče prvního druhu – tyto materiály se stávají diamagnetické při přechodu do supravodivého stavu (viz obr. č. 15 a))
- Supravodiče druhého druhu – pro tuto skupinu je typický přechodový stav tzv. mezistav materiálu. Tyto supravodiče jsou více mechanicky odolnější a k přechodu ze supravodivého stavu dochází při vyšších hodnotách vnějšího magnetického pole. (viz obr. č. 15 b))
- Vysokoteplotní supravodiče



Obrázek č. 15: Rozdělení supravodivých materiálů podle závislosti kritické teploty na magnetickém poli. Obrázek 15 a) zobrazuje závislost pro supravodiče prvního druhu. Na obrázku 15 b) jsou zobrazeny závislosti pro supravodivé materiály druhého druhu. Obrázek byl upraven a převzat z (27).

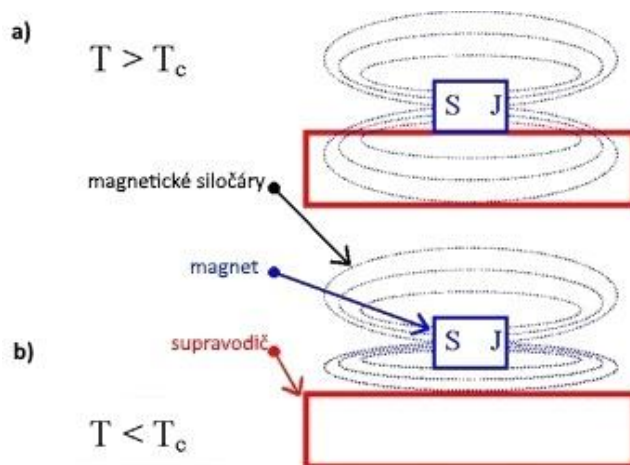
2.2.2. Meissnerův jev

Jak již bylo zmíněno, supravodivé materiály vykazují výjimečné vlastnosti. Zajímavé jevy lze pozorovat, pokud supravodič vložíme do magnetického pole. Při normální pokojové teplotě hustota magnetického pole protéká skrz materiál. Když supravodič zchladíme na teplotu nižší než je jeho charakteristická kritická teplota T_c , proudnice toku nemohou existovat (viz obr. č. 16). (28)



Obrázek č. 16: Průběh Meissnerova jevu v supravodiči. Obrázek 16 a) zobrazuje situace při teplotě supravodiče vyšší než je jeho kritická teplota. Obrázek 16 b) popisuje případ, kdy je supravodič zchlazený na teplotu nižší než je jeho kritická teplota. Obrázek byl upraven a převzat z (28).

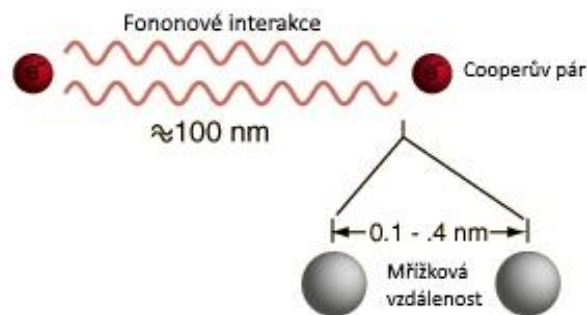
Vysvětlení lze najít v Maxwellových rovnicích a teorii elektromagnetického pole. Jelikož se materiál stává po přechodu do supravodivého stavu ideálním diamagnetikem, uvnitř něj neexistuje gradient elektrického pole a vířivé proudy se vyskytují jen na povrchu materiálu, viz obr. č. 17. Pokud magnetické pole odpojíme, pozorujeme indukovaný elektrický proud v supravodiči. To je způsobeno kompenzací původního magnetického toku v prstenci, které vzniklo při působení vnějšího magnetického pole. V prstenci protéká povrchový proud, který vzniká důsledkem kvantování magnetického toku. (28)



Obrázek č. 17: Proces vytlačování magnetického toku ze supravodiče. Na obrázku 17 a) proudnice protékají skrz materiál. Po zchlazení bude supravodič vytlačovat magnetické pole ze svého okolí, jak je zobrazeno v obrázku 17 b). Obrázek byl upraven a převzat z (28).

2.2.3. Cooperův pár

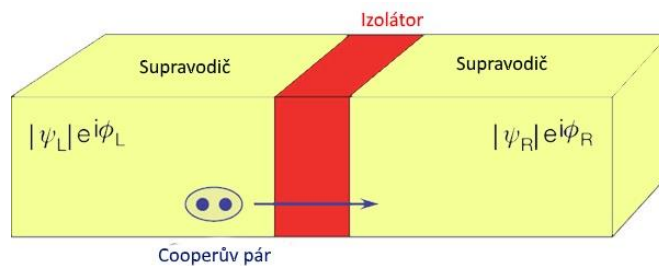
Pro přechod do supravodivého stavu je klíčové, aby se elektrony v materiálu chovaly jako makroskopický celek. Což by znamenalo, že se musí všechny elektrony nacházet v jednom kvantovém stavu. Z klasické fyziky víme, že elektrony jsou částice řadící se do skupiny fermionů, které se řídí Pauliho vylučovacím pravidlem. Avšak v případě supravodičů elektrony vykazují chování bosonů. Tento jev je opět vysvětlen pomocí BSC teorie. Ta říká, že při teplotě nižší než daná kritická teplota T_c se spárují dva elektrony a vytvoří tzv. Cooperův pár. Dva elektrony v tomto páru si mezi sebou vyměňují fonony prostřednictvím krystalové mřížky, viz obr. č. 18. Cooperův pár má tu vlastnost, že se chová jako částice s celočíselným spinem a tudíž vykazuje chování typické pro bosony. (27)



Obrázek č. 18: Schéma Cooperova páru a fononové výměnné interakce. Obrázek byl upraven a převzat z (27).

2.2.4. Josephsonův jev

Tento jev nastává mezi dvěma supravodiči, které jsou od sebe odděleny tenkou vrstvou izolátoru, viz obr. č. 19. Josephson předpověděl, že v takto sestaveném zařízení bude nenulová pravděpodobnost tunelování Cooperových párů přes bariéru izolátoru. (29)

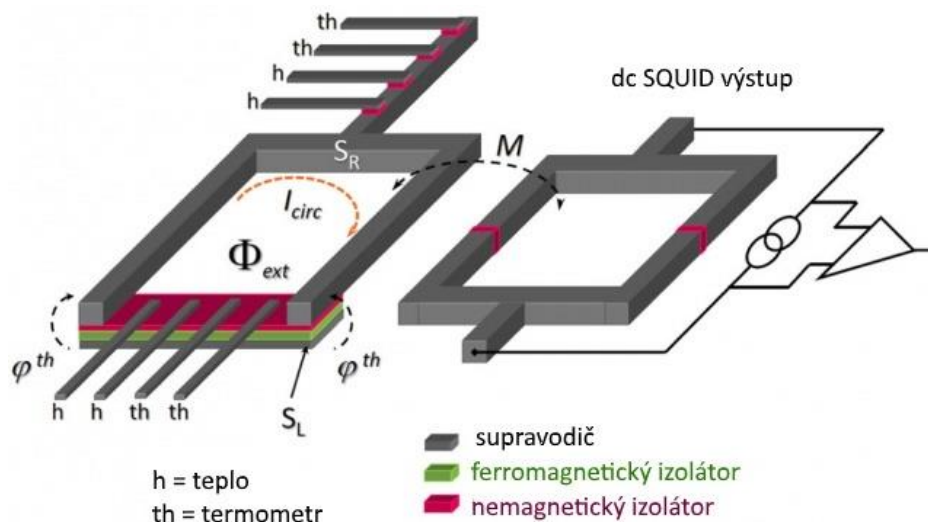


Obrázek č. 19: Nákres Josephsonova přechodu. Obrázek byl převzat a upraven z (28).

2.2.5. Fyzikální podstata SQUIDu

Jak bylo zmíněno v předchozích odstavcích, SQUID nám poskytuje možnost měření velice malých magnetických polí, díky své vysoké citlivosti. Ve velkém množství aplikací vykonává funkci magnetometru. Srdcem této technologie je princip Josephsonova jevu a aplikace Josephsonova přechodu, viz obr. č. 20. Zařízení SQUID je tedy tvořené supravodivou smyčkou, která je přerušena jedním (rc SQUID) nebo dvěma (dc SQUID) Josephsonovými přechody. V dnešní době je převážně používán dc SQUID, kvůli své vyšší přesnosti. (30, 31)

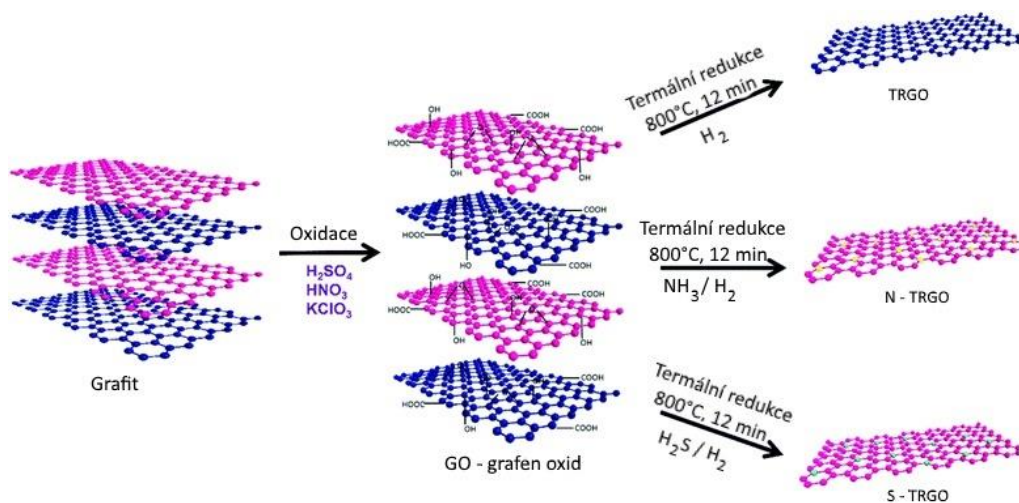
Princip dc SQUIDu je založen na stejnoměrném Josephsonově jevu. Obsahuje dva Josephsonovy přechody v paralelním uspořádání. Dochází tu k makroskopické kvantové interferenci proudů, které procházejí dvěma přechody mezi supravodiči. Vzniklá interference je důsledkem fázových rozdílů stékajících se proudů. V analogii pro bosony lze toto chování pozorovat pro fotony a koherenci dvou svazků v Youngově dvou štěrbinovém experimentu. Podstata měření magnetického toku pomocí dc SQUIDu tkví v tom, že vzniklé supraproudy nabydou různé fáze důsledkem přítomnosti vnějšího magnetického pole. (29)



Obrázek č. 20: Schéma zařízení dc SQUID. Obrázek byl upraven a převzat z (29).

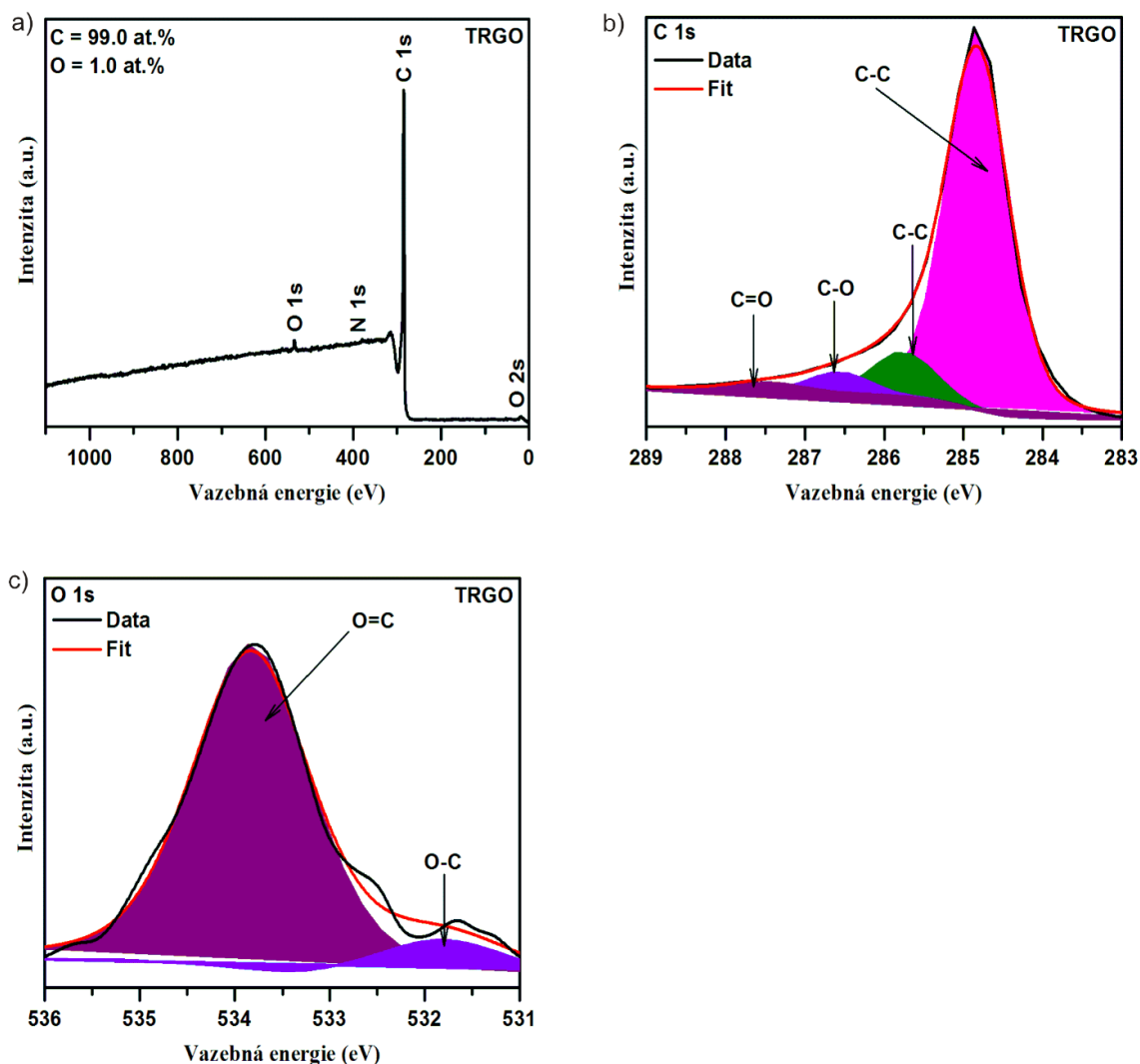
2.3. Vlastní měření a zpracování dat

Pro měření magnetických vlastností grafenu jsme použili dva různě dopované vzorky grafenu. Dopované vzorky byly připraveny syntézou termální redukce grafen oxidu v přítomnosti sloučeniny, která sloužila jako zdroj dopovaných atomů. První vzorek byl připraven za působení sulfanu (H_2S), kde došlo ke vzniku grafenu dopovaného atomy síry. Pro druhý vzorek jsme volili jako přítomný plyn amoniak (NH_3), díky kterému nám vznikly vzorky grafenu dopované atomy dusíku. Pro srovnání byl použit vzorek grafenu, který byl připraven termální redukcí grafen oxidu (značeného TRGO z ang. Thermal reduced graphene oxide), viz obr. č. 21.



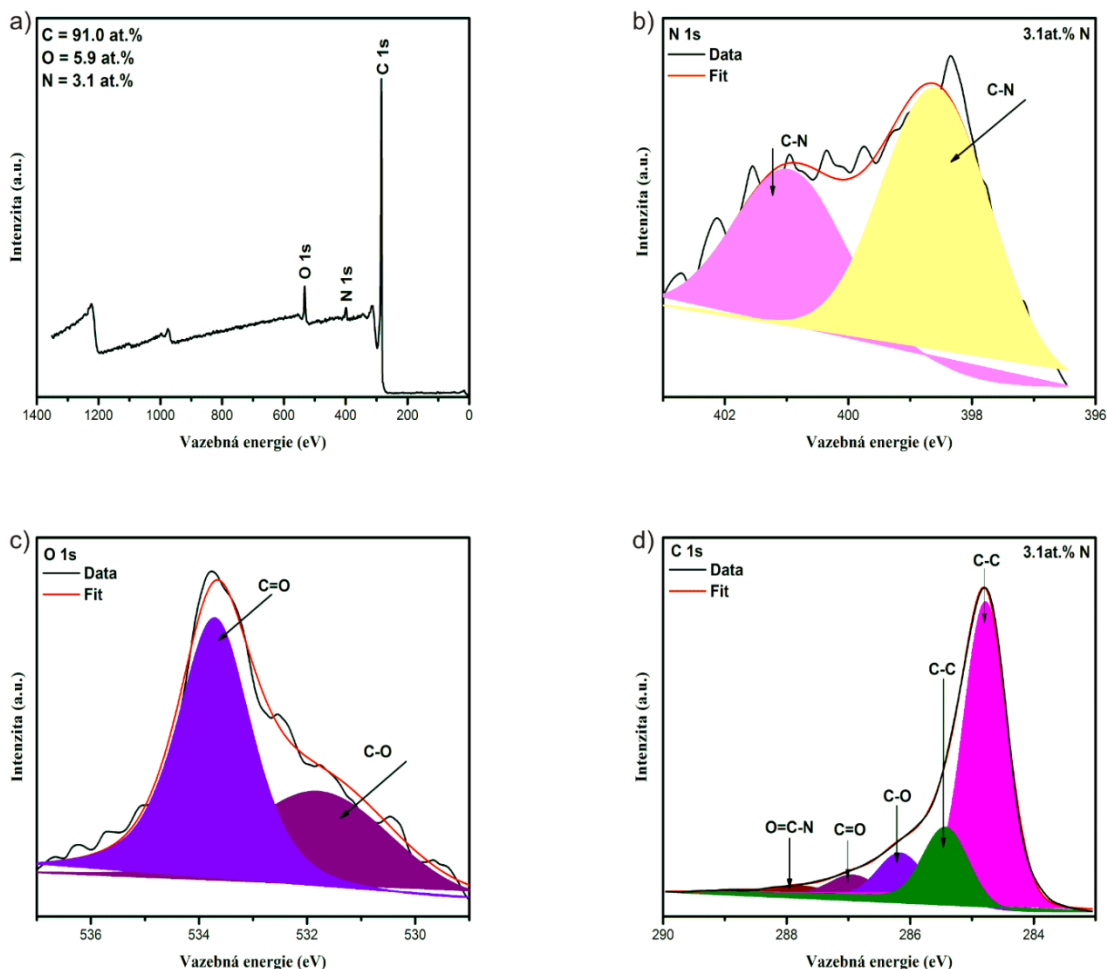
Obrázek č. 21: Návrh přípravy vzorků pro měření magnetizace. Obrázek byl upraven a převzat z (3).

Pro určení magnetických vlastností daného vzorku je primární znát jeho přesné složení. Důležitou roli hrají i typy vazeb, vzniklé mezi prvky ve vzorku. Atomový obsah prvků, které se vyskytují ve zkoumaných vzorcích a vazby, vytvořené mezi těmito prvky, byly vyhodnoceny užitím rentgenové fotoelektronové spektroskopie (dále značena jako XPS z anlg. X-ray Photoelectron Spectroscopy). Tato metoda umožňuje analýzu orbitalů použitím měkkého rentgenového záření (200 eV – 2000 eV). Pro naše měření byl použit přístroj PHI 5000 VersaProbe II XPS systém (Physical Electronics) s monochromatickým Al-K α zdrojem (15 kV, 50 W) s energií fotonů 1476.7 eV. Pro kompenzaci náboje byl použit pro všechny měření duální paprsek. Všechna spektra byla měřena ve vakuu 1.4×10^{-7} Pa za pokojové teploty 22 °C. Pro spektra s vysokým rozlišením byla použita energie 23 500 eV s krokem měření 0.200 eV. Spektra byla vyhodnocena pomocí softwaru MultiPak (Ulvac – PHI, Inc.) Všechny hodnoty vazebných energií byly porovnány k píku jádra C 1s pro energii 284.80 eV.



Obrázek č. 22: Spektra pro vzorek grafenu připraveného termální redukcí grafen oxidu. Obrázek 22 a) zobrazuje spektrum prvků vyskytujících se ve vzorku. Obrázek 22 b) je spektrum pro vazby jader uhlíku a na obrázku 22 c) je zobrazeno spektrum vazeb pro jádra kyslíku.

Spektrum nedopovaného vzorku grafenu (TRGO), analyzované pomocí fotoelektronové spektroskopie, ukazuje, že vzniklý grafen je z 99 % tvořen atomy uhlíku, viz obr. č. 22 a). Zbylé 1 % tvoří atomy kyslíku, které zde zůstaly po termální redukcí. Žádné další prvky nebyly touto analýzou odhaleny. Získané profily pro C 1s a O 1s vykazují typické výskyty vazeb pro vzorky připravené termální redukcí grafen oxidu. Z obrázku 22 c) jde vidět, že kyslík je ve vzorku vázán dvojnou vazbou, tedy adičně na povrch grafenové vrstvy. (32)

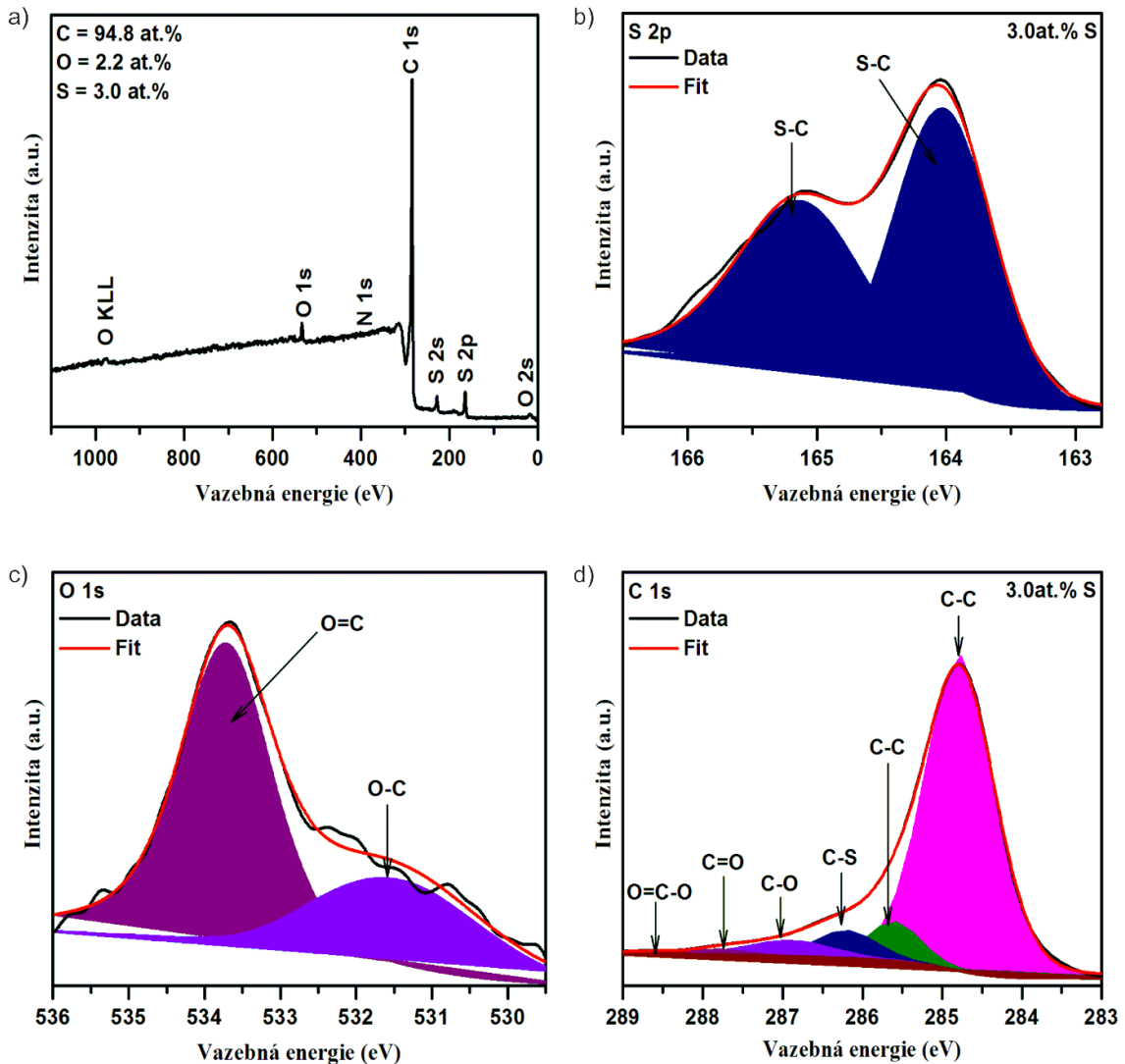


Obrázek č. 23: Spektra pro vzorek grafenu dopovaného atomy dusíku. Obrázek 23 a) zobrazuje spektrum prvků vyskytujících se ve vzorku. Obrázek 23 b) je spektrum pro vazby jader dusíku. Na obrázku 23 c) je zobrazeno spektrum vazeb pro jádra kyslíku a na obrázku 23 d) je spektrum vazeb pro jádra uhlíku.

Dále byly zkoumány vzorky, které obsahovaly atomy cizích prvků.

Pro první vzorek, dopovaný atomy dusíku, byla také provedena XPS analýza pro určení atomového obsahu uhlíku, dusíku a vazeb vzniklých po termální redukcí. Z výsledků vyplývá, že daný vzorek obsahuje atomy uhlíku (91 %), atomy kyslíku (přibližně 6 %) a atomy dusíku, které tvoří přibližně 3 % vzorku, viz obr. 23 a). Obrázky 23 b) a 23 d) zobrazují spektra jader N 1s a C 1s. Hlubší XPS analýza N 1s spektra nám potvrdila, že vazebná energie, lokalizovaná v rozmezí od 396 eV do 403 eV, má původ v sp^2 hybridizovaných stavech atomů uhlíku. Tyto hodnoty jsou potvrzením, že došlo k dopování atomů dusíku do krystalové mřížky grafenu (atomy dusíku jsou ve vzorku vázány σ vazbou k atomům uhlíku) a nikoli k pouhému navázání atomů na povrch grafenové vrstvy. Pro C 1s je hlavní pík s vazebnou energií 284.4 eV, jež je typický pro

sp^2 hybridizované atomy uhlíku v grafenové vrstvě. Druhý pík s vazebnou energií 285.5 eV, zobrazený v profilu, patří uhlíkovým atomům, které se pojí s atomy dusíku. Nižší vazebná energie pro C-N vazbu srovnatelnou s vazebnou energií C-O vazby může být vysvětlena vyšší elektronegativitou kyslíku.

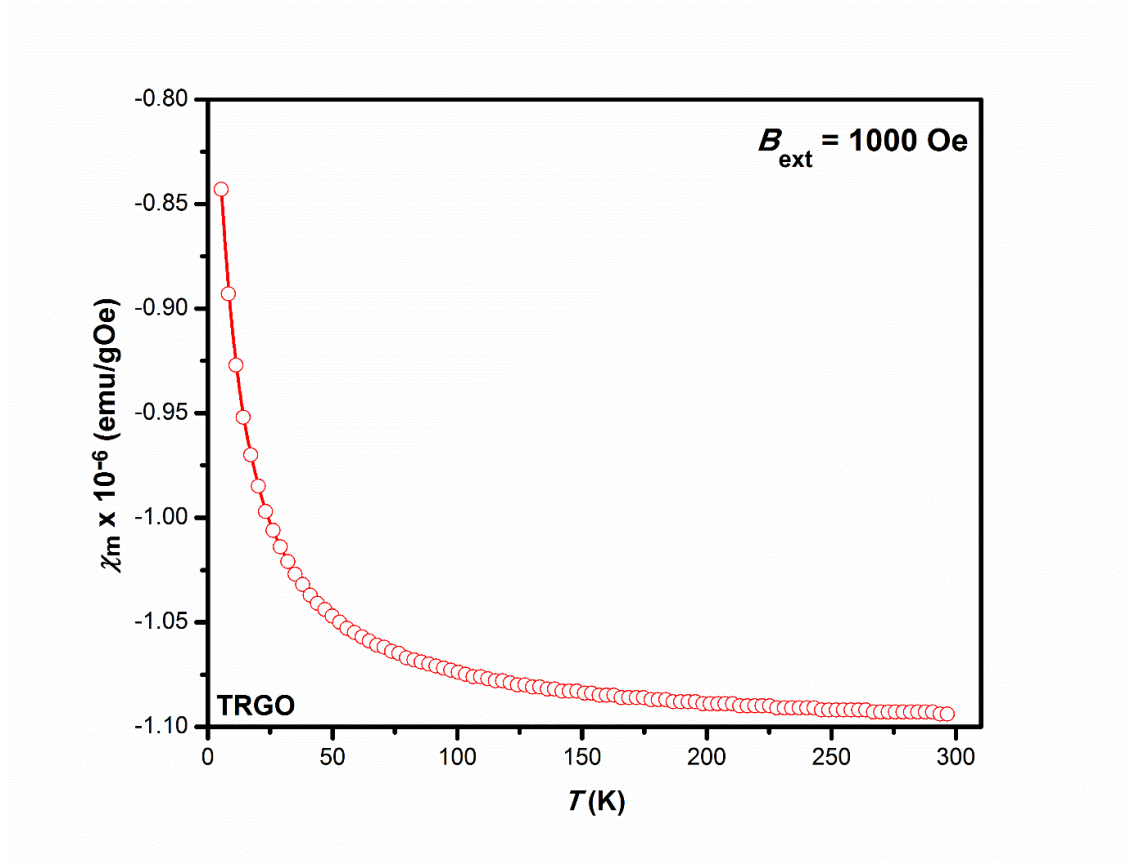


Obrázek č. 24: Spektra pro vzorek grafenu dopovaného atomy síry. Obrázek 24 a) zobrazuje spektrum prvků vyskytujících se ve vzorku. Obrázek 24 b) je spektrum pro vazby jader síry. Na obrázku 24 c) je zobrazeno spektrum vazeb pro jádra kyslíku a na obrázku 24d) je spektrum vazeb pro jádra uhlíku.

Analýza XPS byla provedena i pro vzorek dopovaný atomy síry. Na obrázku 24 a) je vyobrazena XPS prvková analýza dopovaného grafenu atomy síry. Z daných výsledků je potvrzeno, že tento vzorek obsahuje kromě atomů uhlíku a kyslíku i atomy síry, které tvoří 3 % vzorku. Profily píků se vyskytují v rozmezí vazebné energie od 284.5 až 534.0 eV, což je typické pro C 1s a O 1s stavy těchto prvků, viz obr. 24 c) a 24 d). Hlubší analýza XPS spektra nám potvrdila, že atomy síry jsou vázány σ vazbou

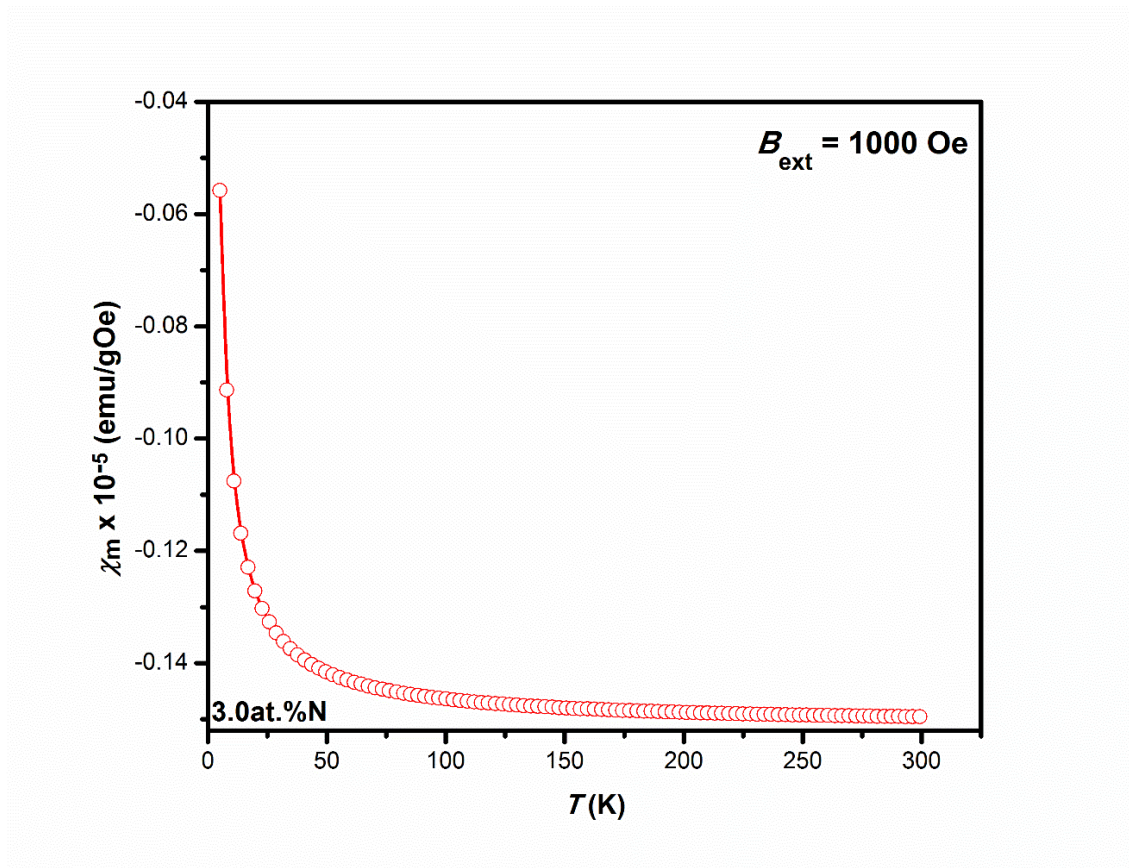
k atomům uhlíku, což dokazuje substituci těchto atomů do krystalové mřížky grafenové vrstvy (obr. 24 b)). Kromě pěti hlavních interakcí atomu uhlíku (C-C, C-C, C-O, C=O a O-C=O) vzorek vykazuje vazbu C-S s píkem vazebné energie 286.4 eV v C 1s spektru. Nižší vazebná energie pro C-S vazbu srovnanou s vazebnou energií C-O vazby může být vysvětlena vyšší elektronegativitou kyslíku. Pro přesnější vyhodnocení byla provedena i analýza S 2p spektra. Ta potvrdila, že síra byla substituována do mřížky vzorku grafenu. XPS analýza dále nezjistila žádnou přítomnost výskytu nečistot, které by mohly ovlivnit výsledné měření magnetických vlastností vzorku.

Po fotoelektronové spektroskopii, která vyloučila přítomnost nežádoucích prvků ve vzorcích (především výskyt železa, kobaltu, niklu a manganu, což jsou 3d-prvky, které způsobují vznik magnetických lokálních momentů ve vzorku), bylo provedeno měření magnetických vlastností zkoumaných vzorků. Magnetizace byla měřena pomocí přístroje SQUID Magnetometr (QuantumDesign U.S.A.). Teplotní profily hmotnostní magnetické susceptibility (χ_m) byly zaznamenány v režimu sweep pro teplotní rozmezí od 5 do 300 K v poli o 1 kOe po ochlazení v poli o 1 kOe. Hodnoty magnetizace byly upraveny v závislosti na odezvu držáku vzorku a příslušných Pascalových konstantách.



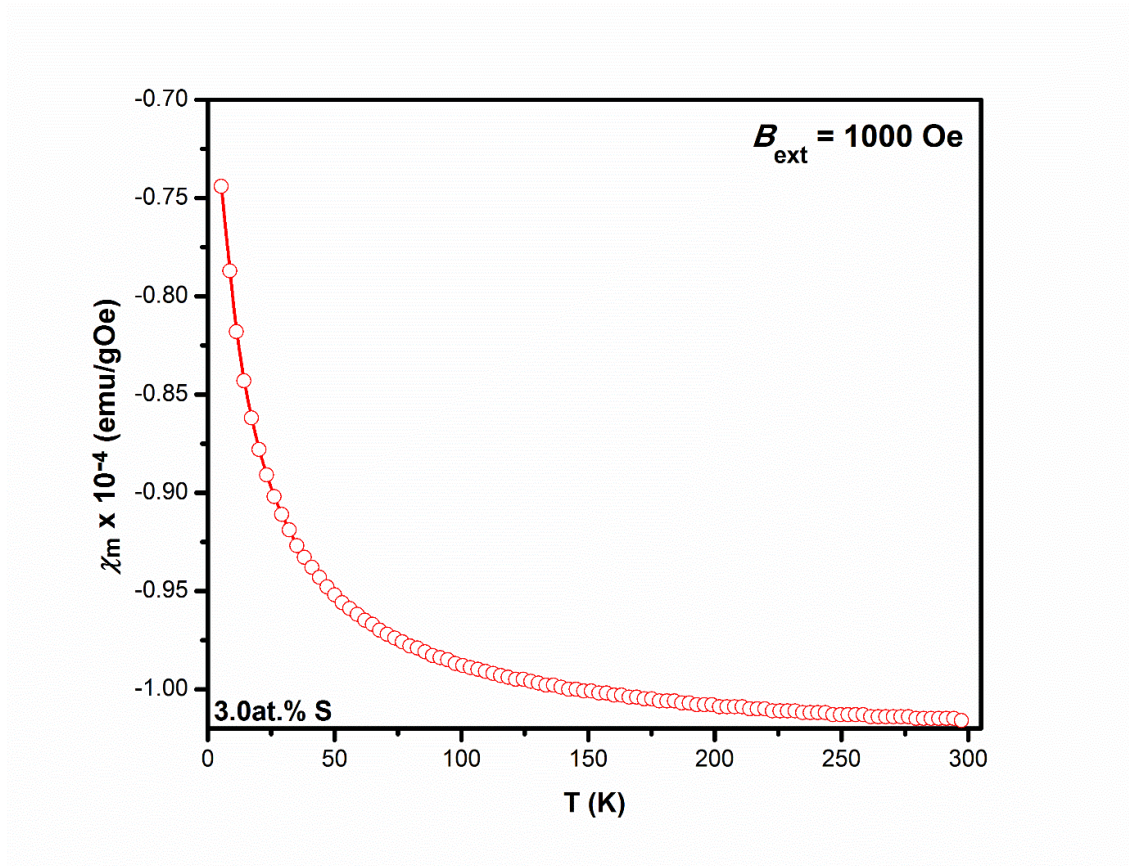
Obrázek č. 25: Naměřené hodnoty magnetizace pro vzorek TRGO.

Na obrázku č. 25 lze vidět naměřené hodnoty magnetizace pro nedopovaný vzorek grafenu. TRGO hodnoty nevykazovaly žádné magnetické uspořádání. Paramagnetický člen, pocházející od lokálních magnetických momentů vzniklých od atomů kyslíku, byl zanedbatelný v porovnání s diamagnetickým členem magnetizace. Výsledné uspořádání atomů v grafenové mřížce v tomto vzorku potvrzuje, že nedopovaný grafen je nemagnetický.



Obrázek č. 26: Naměřené hodnoty magnetizace pro vzorek dopovaný atomy dusíku.

Obrázek č. 26 zobrazuje naměřené hodnoty magnetizace pro vzorek, který je dopovaný atomy dusíku, jež tvoří přibližně 3 % vzorku. Tento dopovaný grafen vykazoval magnetické chování pro teploty pod 5 stupňů Kelvina. Vzniklé magnetické uspořádání lze vysvětlit dopovanými atomy dusíku do krystalové mřížky grafenu. S rostoucí teplotou však převládá diamagnetický člen a vzorek vykazoval opět nemagnetické chování.



Obrázek č. 27: Naměřené hodnoty magnetizace pro vzorek dopovaný atomy síry.

Poslední proběhlo měření magnetické odezvy pro vzorek grafenu dopovaný atomy síry, viz obr. č. 27. Také zde se vyskytovala magnetická odezva pro teploty nižší než 5 stupňů Kelvina. V porovnání se vzorkem dopovaným atomy dusíku, grafen obsahující atomy síry vykazuje vyšší magnetickou odezvu o celkový jeden řád a o dva řády pro případ srovnání s nedopovaným grafenem. Nad teplotu 5 stupňů Kelvina vzorek vykazoval opět nemagnetické chování.

3. Diskuze

Jako první proběhlo měření magnetické odezvy pro vzorek TRGO. Výsledná data ukázala pouze dominantní diamagnetické chování. Paramagnetický příspěvek byl zanedbatelný. Z toho lze usuzovat, že eliminací kyslíkových skupin dochází ke zmenšení počtu lokalizovaných magnetických momentů v grafenové mřížce a nemožnosti ustálit magnetické uspořádání za nízkých teplot.

Teplotní závislost magnetizace pro grafen dopovaný dusíkem i sírou vykazovala vlastnosti pro látky, jejichž chování je popsáno modifikovaným Curieho zákonem:

$$\chi_m = \frac{C}{T} + \chi_d,$$

kde C je Curieho konstanta, typická pro každý materiál, T je teplota v Kelvinech a χ_d je diamagnetická susceptibilita daného materiálu. Nárůst magnetizace za nízkých teplot naznačuje vznik paramagnetických oblastí s lokalizovanými spiny. Výsledné chování těchto vzorků je způsobeno přítomností dopovaných atomů do povrchu grafenu.

Pro případ vzorku obsahujícího přibližně 3 % dusíku, nám výsledná data ukazují nárůst magnetizace v grafenu při teplotách nižších než 5 stupňů Kelvina. Tento přírůstek lze vysvětlit příspěvkem elektronů do vodivostního pásu grafenu. Dusík, obsahující dva volné elektrony v p-orbitalu, se naváže na atomy uhlíku. Jeho volné elektrony přispějí do vodivostního pásu a dají vzniknout slabé elektronové vodivosti při nízkých teplotách. Elektrony způsobí posuv Diracova bodu pod Fermiho hladinu, díky čemuž se grafen stává vodičem typu N.

V případě grafenu dopovaného atomy síry, s koncentrací 3 %, vzorek vykazuje paramagnetické chování, také při teplotě nižší než 5 stupňů Kelvina. Síra, obsahující dva volné elektrony, způsobuje vznik elektronové vodivosti v grafenu. Zvýšené magnetické vlastnosti dopovaného vzorku jsou tedy také důsledkem příspěvku volných elektronů do vodivostního pásu grafenu.

V obou dopovaných vzorcích lze usuzovat, že indukovaná paramagnetická centra, která vznikla při těchto nízkých teplotách v grafenové mřížce, byla od sebe natolik vzdálena, že nedošlo k celkovému magnetickému uspořádání ve vzorku.

Teorie předpokládá, že magnetismus v grafenu vzniká při zavedení substituovaných atomů do mřížky grafenu. Jak atomy dusíku, tak atomy síry způsobí vznik delokalizovaných elektronů, což se projeví v úzkých páscích na Fermiho hladině. V případě dusíku jsou tyto elektrony lokalizované na atomech dusíku, což je způsobeno jeho vysokou elektronegativitou. Avšak elektrony, které jsou příspěvkem dopace síry, jsou delokalizované vzhledem k atomům v grafenové vrstvě. Tyto delokalizované elektrony vysvětlují vyšší magnetizaci ve vzorku dopovaným sírou. Magnetizace naměřená v případě vzorku dopovaného sírou je 5 krát vyšší než v případě grafenu dopovaného atomy dusíku. Tento výsledek potvrzuje teoretické výpočty pro případ grafenových vzorků dopovaných atomy dusíku a síry. (32)

Závěr

Cílem této práce byla klasifikace nanostruktur na bázi uhlíku, jejich chemická syntéza a popis magnetických vlastností těchto nanomateriálů.

První část práce se věnuje teoretickému popisu nanoalotropů uhlíku, jejich struktur a výjimečných vlastností, které vznikají jako důsledek omezení dimenze materiálu. Teoretická část dále obsahuje přehled chemických syntéz, které nám umožňují připravit uhlíkové nanostruktury. Poslední část teorie je věnována vzniku magnetismu v nanoalotropích uhlíku a jeho potenciální využití v budoucnosti.

V praktické části proběhlo měření pro výskyt magnetismu ve třech různých vzorcích grafenu na přístroji SQUID. Grafenové vzorky byly připraveny termální redukcí grafen oxidu a následné vyhodnocení kvality vzorků proběhlo za užití XPS spektroskopie. V případě nedopovaného grafenu výsledná data potvrzují, že čistý grafen je nemagnetický. Vzorky, které vznikly dopováním grafenu vykazují vznik lokálních magnetických momentů při teplotě nižší než 5 Kelvinů. Tyto výsledky potvrzují teoretické předpoklady pro vznik magnetismu v grafenových vzorcích, ve kterých se vyskytují p_z vakance.

Vznik magnetických lokálních momentů a následná stabilizace magnetismu v celé grafenové mřížce je jednou z předních možných aplikací grafenu v budoucnosti. Jednou z možností ustálení magnetismu v celé mřížce by bylo dopování kombinací dusíku a síry. Víme, že dusík je N-dopant, kdežto síra představuje P-dopaci do grafenové mřížky. Vzniklé lokální magnetické momenty v případě této kombinace by mohly dát vzniku ustáleného magnetismu v grafenu. Problémem je, že s překročením určité limitní hodnoty obsahu dopovaných atomů dochází k narušení vazeb mezi atomy uhlíku a následnému rozpadu grafenové mřížky.

Dalším přístupem, který by mohl způsobit vznik magnetismu v grafenu je omezení dimenze vzorku. Jak víme, na okrajích grafenových nanostuh, střižených ve tvaru ZigZag, dochází ke vzniku lokálních magnetických momentů. Kombinace těchto omezení v grafenové síti by mohla vést k ustálení magnetismu ve vzorku. Jedním z posledních způsobů, jenž má předpoklad k ustálení magnetismu v grafenové mřížce, je zvýšení sp^3 konfigurace vyskytující se ve vzorku.

Seznam použitých zdrojů

1. prof. RNDr. Jiří Vacík a kolektiv, *Chemie - obecná a anorganická - pro gymnázia*. SPN - pedagogické nakladatelství, a.s., 1995, p. 245.
2. S. D. A. Davis *et al.*, Exploring Carbon's Allotropy: A Pupil-Led Synthesis of Fullerenes from Graphite. *J. Chem. Educ.* **92**, 1263 (Jul, 2015).
3. V. Georgakilas, J. A. Perman, J. Tucek, R. Zboril, Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem Rev* **115**, 4744 (Jun 10, 2015).
4. T. L. Makarova, Magnetic properties of carbon structures. *Semiconductors* **38**, 615 (2004).
5. C. M. Reddy, G. R. Krishna, S. Ghosh, Mechanical properties of molecular crystals-applications to crystal engineering. *Crystengcomm* **12**, 2296 (2010, 2010).
6. O. V. Yazyev, Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. *Reports on Progress in Physics* **73**, (May, 2010).
7. A. A. E. Vul Ya., Dideykin A. T., Detonation nanodiamonds: technology, properties and applications. *Nanosciences and Nanotechnologies* **991 p.**, (2009.).
8. A. D. Guclu, P. Potasz, P. Hawrylak, Sublattice engineering and voltage control of magnetism in triangular single and bi-layer graphene quantum dots. *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters* **10**, 58 (Jan, 2016).
9. S. Iijima, Carbon nanotubes: past, present, and future. *Physica B* **323**, 1 (Oct, 2002).
10. R. M. Reilly, Carbon nanotubes: Potential benefits and risks of nanotechnology in nuclear medicine. *Journal of Nuclear Medicine* **48**, 1039 (Jul, 2007).
11. H. Pham Dinh Quoc, M. S. Li, Binding of fullerenes to amyloid beta fibrils: size matters. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 20030 (2014, 2014).
12. A. Speltini, D. Merli, A. Profumo, Analytical application of carbon nanotubes, fullerenes and nanodiamonds in nanomaterials-based chromatographic stationary phases: A review. *Anal Chim Acta* **783**, 1 (Jun 14, 2013).

13. A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene. *Nat Mater* **6**, 183 (Mar, 2007).
14. J. J. Palacios, J. Fernandez-Rossier, L. Brey, H. A. Fertig, Electronic and magnetic structure of graphene nanoribbons. *Semicond. Sci. Technol.* **25**, (Mar, 2010).
15. K. S. Novoselov *et al.*, A roadmap for graphene. *Nature* **490**, 192 (Oct 11, 2012).
16. W. Han, R. K. Kawakami, M. Gmitra, J. Fabian, Graphene spintronics. *Nature Nanotechnology* **9**, 794 (Oct, 2014).
17. A. Deshpande, B. J. LeRoy, Scanning probe microscopy of graphene. *Physica E* **44**, 743 (Jan, 2012).
18. T. Makarova, Unconventional magnetism in carbon based materials. *Frontiers in Magnetic Materials*, 209 (2005, 2005).
19. R. Singh, Unexpected magnetism in nanomaterials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **346**, 58 (Nov, 2013).
20. W. Han, R. K. Kawakami, M. Gmitra, J. Fabian, Graphene spintronics. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 794 (Oct, 2014).
21. E. Kan, Z. Li, J. Yang, MAGNETISM IN GRAPHENE SYSTEMS. *Nano* **3**, 433 (Dec, 2008).
22. E. Kan, Z. Li, J. Yang, Graphene Nanoribbons: Geometric, Electronic, and Magnetic Properties. *Physics and Applications of Graphene - Theory*, 331 (2011, 2011).
23. G. Galli, *Structure, Stability and Electronic Properties of Nanodiamonds*. L. Colombo, A. Fasolino, Eds., Computer-Based Modeling of Novel Carbon Systems and Their Properties: Beyond Nanotubes (2010), vol. 3, pp. 37-56.
24. H. J. Dai, Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties. *Acc Chem Res* **35**, 1035 (Dec, 2002).
25. M. Chen *et al.*, A Red-Shifted Chlorophyll. *Science* **329**, 1318 (Sep 10, 2010).
26. A. S. Edelstein *et al.*, in *Unattended Ground, Sea, and Air Sensor Technologies and Applications X*, E. M. Carapezza, Ed. (Spie-Int Soc Optical Engineering, Bellingham, 2008), vol. 6963.
27. L. H. Lewis, K. M. Bussmann, A sample holder design and calibration technique for the quantum design magnetic properties measurement system superconducting quantum interference device magnetometer. *Rev Sci Instrum* **67**, 3537 (Oct, 1996).

28. L. Finger, The Josephson junction circuit family: network theory. *International Journal of Circuit Theory and Applications* **28**, 371 (Jul-Aug, 2000).
29. R. L. Fagaly, Superconducting quantum interference devices (SQUIDs). *Magnetic Sensors and Magnetometers*, 305 (2001).
30. R. L. Fagaly, Superconducting Magnetometers and Instrumentation. *Sci Prog* **71**, 181 (1987).
31. R. L. Fagaly, Superconducting quantum interference device instruments and applications. *Rev Sci Instrum* **77**, (Oct, 2006).
32. J. Tucek, P. Blonski, Z. Sofer, P. Simek, M. Petr, M. Pumera, M. Otyepka, R. Zboril, Sulfur Doping Induces Strong Ferromagnetic Ordering in Graphene: Effect of Concentration and Substitution Mechanism. *Advanced Materials* **1-8**, (March,2016),

Seznam použitých symbolů a zkratk

B	Intenzita magnetického pole
BSC	Kvantově mechanická teorie supravodivosti
C	Curieho konstanta
eV	Jednotka energie elektron volt
K,K'	Diracovy body
RKKY	Nepřímé výměnné interakce magnetických momentů
SQUID	Supravodivé kvantové interferenční zařízení
T	Teplota v kelvinech
T _c	Kritická teplota
TRGO	Nedopovaný grafen oxid z anlg. Thermal Reduced Graphene Oxide
XPS	Fotoelektronová analýza z angl. X-ray photoelectron spectroscopy
χ_d	Diamagnetická susceptibilita
χ_m	Magnetizace materiálu