



PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

KATEDRA
EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

Bakalářská práce

Elektrické vlastnosti grafenu

Autor	Jan Wyzula
Vedoucí práce	doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.
Studijní obor	Nanotechnologie
Forma studia	Prezenční
Rok	2016

Jméno a příjmení autora	Jan Wyzula
Název práce	Elektrické vlastnosti grafenu
Typ práce	bakalářská
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2016
Počet stran	35
Počet příloh	0
Jazyk	český
Abstrakt	Grafen je dvoudimenzionální forma uhlíku s tloušťkou jednoho atomu. Od jeho objevení v roce 2004 se vědci zaměřují na toto téma a často je předzdiván jako materiál 21. století. Má velmi dobré fyzikální vlastnosti, díky kterým se nabízí mnoho potenciálních aplikací.
Klíčová slova	grafen, uhlíkové alotropy, elektrické vlastnosti grafenu, ovlivnění vodivosti, spintronika, van der Pauwova metoda, odpor listu oxidu grafenu

BIBLIOGRAPHICAL IDENTIFICATION

Author's first name and surname	Jan Wyzula
Title	Electrical properties of graphene
Type of thesis	bachelor
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.
Year of presentation	2016
Number of pages	35
Number of appendices	0
Language	czech
Abstract	Graphene is two-dimensional form of carbon with thickness of only one atom. Since its discovery in 2004, scientists focus on this topic and it is often called the material of the 21st century. It has very good physical properties, which gives graphene lots of potential applications
Keywords	graphene, carbon allotropes, electrical properties of graphene, affecting the conductivity, spintronics, van der Pauw method, sheet resistance of graphene oxide

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

V Olomouci dne

.....
podpis

Děkuji doc. Mgr. Jiřímu Tučkovi, Ph.D. za odborné konzultace k této práci. Dále děkuji Mgr. Michalu Dudkovi a Mgr. Ondřeji Malinovi za umožnění provedení experimentální části mé práce. Také děkuji své rodině a přítelkyni za podporu při studiu.

Obsah

Úvod	7
1. Teoretická část	8
1.1. Stručná historie uhlíku	8
1.2. Přehled uhlíkových alotropů	8
1.2.1. Grafit	9
1.2.2. Diamant	9
1.2.3. Fulereny a uhlík s cibulovou strukturou	10
1.2.4. Grafenové kvantové tečky (GQD)	10
1.2.5. Uhlíkové nanotrubičky (CNT)	11
1.2.6. Nanostuhy	12
1.2.7. Nanodiamanty	12
1.2.8. Uhlíkové tečky (Carbon dots, dále CD)	12
1.3. Grafen	13
1.3.1. Struktura	13
1.4. Výroba grafenu	14
1.4.1. Mechanické odlupování z grafitu	14
1.4.2. Chemická depozice z plynné báze (Chemical Vapour Deposition – CVD)	15
1.4.3. Další metody přípravy grafenu	16
1.5. Elektrické vlastnosti grafenu	17
1.5.1. 2D struktura přímo ovlivňující elektrické vlastnosti	17
1.5.2. Diracovy fermiony	17
1.5.3. Kleinův paradox	18
1.5.4. Kvantový Hallův jev	19
1.5.5. Ovlivnění vodivosti grafenu pomocí hradlového napětí	19
1.5.6. Ovlivnění vodivosti pomocí chemického dopování	20
1.6. Potenciální aplikace grafenu	21
1.6.1. Spintronika	21
1.6.2. Další možné aplikace	22
2. Experimentální část	23
2.1. Měření odporu oxidu grafenu pomocí van der Pauwovy metody	23
2.2. Van der Pauwova metoda	23
2.3. Charakterizace vzorku oxidu grafenu	25
2.4. Konstrukce napěťového zdroje	27
3. Výsledky a diskuze	28
3.1. Měření vertikálního a horizontálního odporu	28
3.2. Vyhodnocení odporu oxidu grafenu pomocí van der Pauwovy rovnice	31
4. Závěr	32
Seznam použitých zdrojů	33
Seznam použitých symbolů a zkratek	35

Úvod

Uhlík je nejrozšířenějším prvkem na planetě Zemi. Může se vyskytovat v mnoha formách. Už dlouhou dobu jsou známy formy jako diamant nebo grafit. V posledních dvou desetiletích byly objeveny a připraveny úplně nové modifikace uhlíku s rozměry jen několik nanometrů. Mezi nejzajímavější alotrop uhlíku se řadí bezesporu grafen. Tento dvourozměrný materiál zaujal mnoho vědců po celém světě a stále se objevují nové vlastnosti, aplikace či výrobní postupy. Grafen kombinuje skvělé mechanické, elektrické i tepelné vlastnosti. Je to velmi lehký materiál, který je ale zároveň velmi pevný.

Tato práce se bude zabývat elektrickými vlastnostmi grafenu. Představíme některé zajímavé uhlíkové alotropy a vyzdvihneme jejich vlastnosti. Podíváme se na různé typy výroby grafenu a jejich výhody a nevýhody. Seznámíme se s neobvyklými elektrickými vlastnosti a jevy v tomto materiálu.

V experimentální části budeme měřit odpor listu grafen oxidu pomocí van der Pauwovy metody. Tato metoda se běžně používá k určení odporu přibližně dvourozměrných polovodičů. Budeme se snažit navrhnout co nejlepší experimentální uspořádání a způsob vyhodnocení.

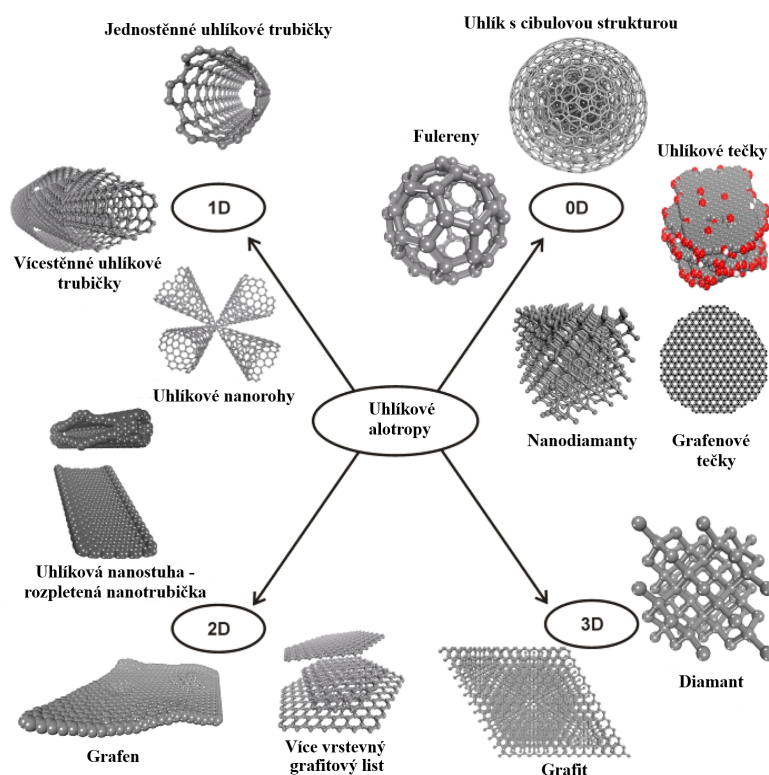
1. Teoretická část

1.1. Stručná historie uhlíku

Uhlík je jedním z nejvíce rozšířených prvků na naší planetě. Je základem všech organických sloučenin a byl nezbytný pro vznik života. Tento prvek s nukleonovým číslem 12 posloužil lidstvu jako jeden ze základů světové energetiky. S výrobky na bázi uhlíku se můžeme setkávat každý den, např. ve formě plastických hmot, umělých vláken nebo léčiv.

Ještě donedávna byly nejznámějšími modifikacemi hlavně grafit a diamant. Koncem dvacátého století, s rozvojem nových pozorovacích přístrojů a další techniky, byly objeveny nové struktury velmi malých rozměrů. Nanomateriály (obr. 1) mají odlišné fyzikální a chemické vlastnosti.

Jedna z nejzajímavějších modifikací je bezesporu grafen. Tato dvourozměrná uhlíková modifikace se v dnešní době těší velké pozornosti a často je přezdívána jako materiál 21. století. Tento název si zasloužil hlavně kvůli kombinaci jedinečných vlastností. Za fundamentální experimenty spojené s grafenem byla v roce 2010 udělena Nobelova cena za fyziku K. S. Novoselovi a A. K. Geimovi.



Obrázek 1 | Rozdělení uhlíkových alotropů (upraveno z [2]).

1.2. Přehled uhlíkových alotropů

(Celá tato kapitola bude čerpat především z publikací [1] a [2])

Uhlíkové alotropy dělíme především podle dimenzionality na 0D, 1D, 2D a 3D modifikace (viz obr. 1). Dimenzionalita je určena podle omezení pohybu elektronů v materiálu. Do bezrozměrných materiálů řadíme např. fulereny, kvantové tečky a nanodiamanty. Zástupci jednodimenzionálních struktur jsou uhlíkové nanotrubičky a skupina dvourozměrných alotropů je tvořena především grafenem a grafenovými stuhami. Za 3D materiály považujeme grafit a diamant.

Dalším klíčovým parametrem ovlivňujícím chování materiálu je hybridizace struktury. Uhlík jakožto čtyřvázný prvek může zaujímat hybridizace sp^2 , sp^3 nebo kombinaci obou v určitém po-

měru (např. u fulerenů). Hybridizace ovlivňuje mechanické, elektrické a magnetické vlastnosti.

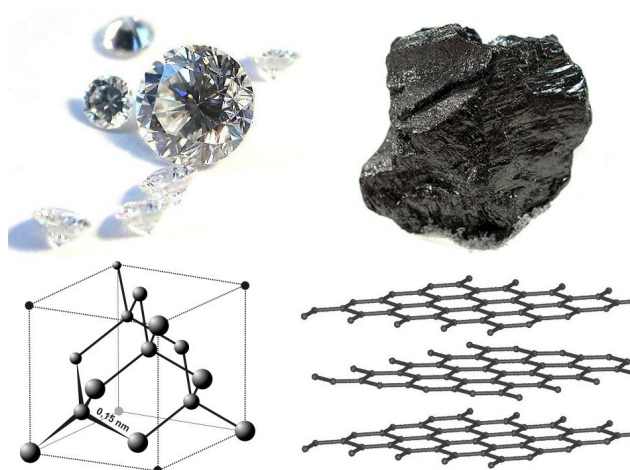
1.2.1. Grafit

Grafit je nejčastější a zároveň nejstabilnější formou uhlíku v přírodě [3][4]. Tento nekovový minerál je nejměkčí látkou na stupni tvrdosti a běžně se využívá jako tuha. Vyznačuje se také velkou mastnotou a elektrickou vodivostí, díky čemuž se využívá při tvorbě lubrikantů nebo elektrod.

Struktura grafitu je tvořena několika vrstvami grafenu naskládaných na sebe (viz obr. 2). V takovémto listu je každý atom uhlíku vázán na další tři pomocí velmi silné kovalentní vazby. Atomy v každé slupce jsou uspořádány do šestiúhelníků, tvořící hybridizaci sp^2 . Kombinace velmi silných σ -vazeb a relativně krátké vzdálenosti mezi jednotlivými atomy ve vrstvě (0,142 nm) zajišťuje grafenu vysokou pružnost a pevnost. Čtvrtá vazba se projevuje jako delokalizovaný π -orbital. Elektrony se mohou volně pohybovat celou vrstvou. Díky tomuto jevu má grafit dobrou elektrickou vodivost.

Jednotlivé úrovně v materiálu drží jen pomocí velmi slabých van der Waalsových sil a jednotlivé vrstvy jsou od sebe vzdáleny 0,335 nm. Vrstvy se lehce odlupují a grafit je proto velice měkkou látkou. Těto vlastnosti lze využít právě k izolování grafenu samotného.

Podle uspořádání krystalové mřížky rozdělujeme grafit na formy alfa a beta [3]. Alfa grafit se vyznačuje hexagonálním uspořádáním, zatímco beta romboedrickým. Fyzikální vlastnosti obou typů jsou velmi podobné, ale listy grafenu jsou v materiálu uspořádány trochu jinak. Alfa může být konvertována na beta pomocí mechanického čištění, zatímco beta může být přetvořena na alfu při vysoké teplotě okolo 1300 °C.



Obrázek 2 | Porovnání krystalové mřížky grafitu a diamantu (převzato z [3]).

1.2.2. Diamant

Diamant je oproti grafitu nejtvrdší přírodní prvek makro světa. Jeho výskyt v přírodě je velmi vzácný, proto se jedná o velmi cenný nerost. Obvykle vzniká za velmi vysokého tlaku (4,5-6 GPa) a teploty (900-1300 °C) [4] ve svrchním zemském pláští.

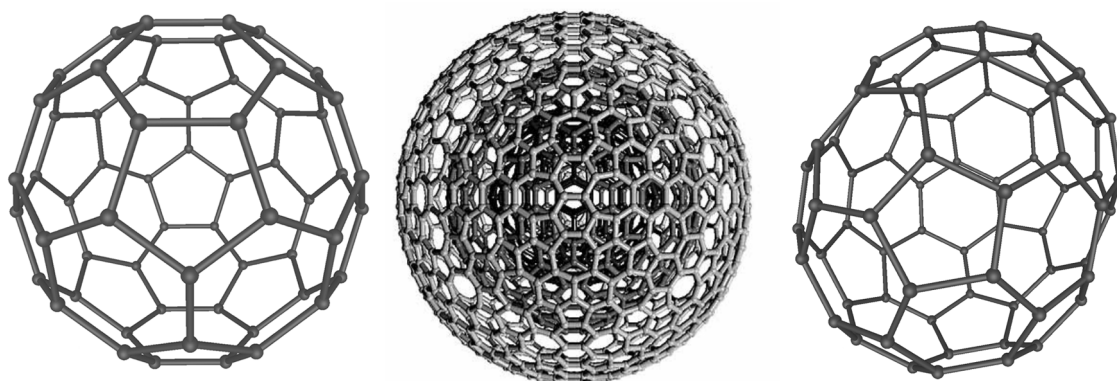
Každý uhlík diamantu je vázán na další čtyři atomy pomocí velmi silných kovalentních vazeb, tvořících hybridizaci sp^3 (viz obr. 2). Atomy jsou prostorově uspořádány do plošně centrované kubické mřížky. Právě díky této struktuře je diamant tak pevným materiálem. Další charakteristickou vlastností diamantu je velmi dobrá tepelná vodivost ($900-2320 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [5]. Kvůli kombinaci vysoké tepelné vodivosti a tvrdosti materiálu se diamant využívá v průmyslu jako brusivo nebo se aplikuje do různých řezných a vrtných nástrojů.

1.2.3. Fulereny a uhlík s cibulovou strukturou

- **Dimenzionalita:** 0D
- **Hybridizace:** sp^2 , „pseudo“ sp^3 , (struktura není plochá, ale zaoblená, vazba se může částečně projevovat jako sp^3)
- **Rozměry:** vnější poloměr 0,71 nm

Za vůbec první objevenou nanostrukturu se považuje skupina fullerénů. Fulereny objevil v roce 1985 tým chemiků vedených H. W. Krootem. Pojmenovány jsou podle amerického architekta Fullera, který projektoval kopule podobného tvaru.

Atomy uhlíku jsou zde uspořádány do pětiúhelníků nebo šestiúhelníků. Celá molekula je prostorově uzavřená a svinuta do tvaru koule nebo elipsoidu. Molekulu může tvořit různý počet uhlíků, za nanostruktury považujeme hlavně fullereny obsahující 20, 60 nebo 70 atomů uhlíku (viz obr 3). Je znám i uhlík s tzv. „cibulovou“ strukturou, kdy jsou jednotlivé vrstvy skládány na sebe. Jeden z nejstabilnějších a nejtvrdších je fullerit, který obsahuje 60 uhlíkových atomů.



Obrázek 3 | Zleva: C_{60} , cibulový uhlík, C_{70} (upraveno z [5] a [6]).

Fulereny se vyznačují vysokou elektrickou vodivostí. U fullerenu C_{60} s alkalickými kovy můžeme pozorovat supravodivost, a to už při teplotách od 18 K. Fulereny lze připravit vaporizací pomocí obloukového nebo plazmového výboje. Alternativní metody jsou naftalenová pyrolýza nebo spalování uhlovodíků.

1.2.4. Grafenové kvantové tečky (GQD)

- **Dimenzionalita:** 0D
- **Hybridizace:** sp^2
- **Rozměry:** 2–20 nm

GQD jsou většinou získány řezáním grafenu na malé disky. Na rozdíl od větších listů grafenu, kde je širší pásu zakázaných energií nulová, u kvantových teček je tento pás nenulový. To je způsobeno velmi malým rozměrem a omezením pohybu elektronů do všech směrů. Díky tomu mají kvantové tečky zajímavé elektrické a optické vlastnosti.

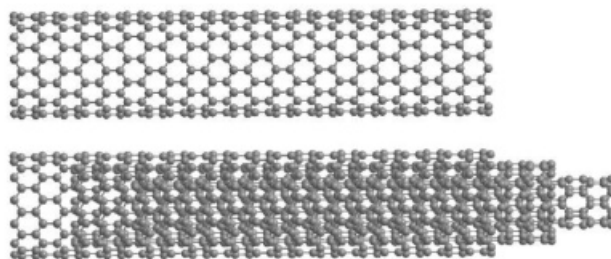
Podobně jako u uhlíkových teček se u GQD projevuje silná fotoluminiscence. Jejich absorpční spektrum se vyskytuje na hranici ultrafialového a viditelného spektra (přibližně 300–500 nm). Emisní spektrum je pak nejintenzivnější na vlnových délkách od 400–600 nm. To dává kvantovým tečkám potenciál k využití ve fotovoltice nebo ve fototranzistorech.

GQD se získávají krájením z jiných grafitových struktur. Jednou z těchto metod je řezání grafenu pomocí paprsku elektronů s vysokým rozlišením.

1.2.5. Uhlíkové nanotrubičky (CNT)

- **Dimenzionalita:** 1D
- **Hybridizace:** sp^2
- **Rozměry:** Poloměr 0,4–2 nm, délka až několik mikrometrů

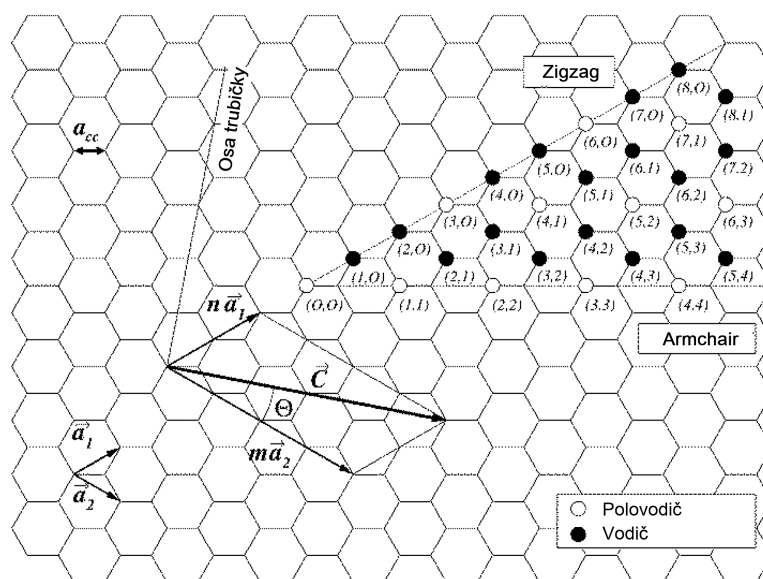
Tento alotrop byl objeven v roce 1991. Atomy se vyskytují převážně v hybridizaci sp^2 , dohromady tvořící šestiúhelníky. Mezi hlavní charakteristiky CNT patří vysoká pevnost, elektrická a tepelná vodivost. Zdi trubiček může tvořit jedna vrstva (SWCNT) nebo více vrstev (MWCNT), což může dále ovlivňovat jejich vlastnosti (viz obr. 4). MWCNT vykazují obecně vyšší Youngův modul pružnosti než SWCNT. CNT mají potenciální aplikaci v různých kompozitních materiálech kvůli výborné pružnosti a pevnosti. Mohou sloužit i jako schránka pro jiné nanočástice, které lze navázat na vnější nebo vnitřní stranu CNT.



Obrázek 4 | Porovnání SWCNT (nahore) a MWCNT (dole) (upraveno z [7]).

Mezi parametry ovlivňující vlastnosti CNT patří kromě délky a průměru hlavně chirálnost CNT. Chiralitu CNT lze definovat pomocí chirálního vektoru $\vec{C}(a_1, a_2) = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, kde m, n jsou přirozená čísla a $\vec{a}_1$ a $\vec{a}_2$ jsou mřížkové vektory (viz obr. 5). Pomocí chiralitty rozlišujeme tři typy CNT:

- **Židličková (Armchair)** – pro $n=m$, jednovrstevné CNT se chovají jako polovodiče, nicméně vícevrstevné CNT mohou projevovat vodičové vlastnosti.
- **Zigzag** – pro $m=0$, chovají se hlavně jako vodič, i když mohou vykazovat některé polovodičové vlastnosti.
- **Chirální** – pokud nesplňuje parametry zigzag/armchair.



Obrázek 5 | Chirální vektor – struktura ovlivňující elektrické vlastnosti (upraveno z [2]).

Nejjednodušší příprava CNT je pomocí obloukového výboje mezi dvěma uhlíkovými elektrodami. Kvalita a čistota připravených vzorků touto metodou závisí na zvolené atmosféře a jejím tlaku. Nejpoužívanější a nejvýnosnější metodou je chemická depozice z plynné báze (Chemical Vapor Deposition – CVD) nad kovovým katalyzátorem. Kovovým katalyzátorem je většinou železo, kobalt nebo nikl. Touto metodou se podrobněji budeme zabývat v kapitole 1.4.2.

1.2.6. Nanostuhy

- **Dimenzionalita:** 2D
- **Hybridizace:** sp^2
- **Rozměry:** šířka 50 nm

Tenké jedovrstevné stuhy mohou být vhodnou alternativou ke grafenu. Většinou se získávají chemickým rozepínáním („unzipping“) víceštěnných uhlíkových nanotrubiček. K tomuto procesu se využívá kyselina sírová a manganistan draselný. Tyto velmi oxidující podmínky způsobí rozepnutí trubiček. Elektrická vodivost takto připravených vzorků je ale velmi špatná kvůli přítomnosti aromatických systémů na zoxidovaných místech. Vodivost lze vylepšit např. pomocí redukce hydrazinem.

Protože se jedná o dvourozměrný proužek konečných rozměrů, tak jsou jejich vlastnosti ovlivněny převážně podle uspořádání okrajů. Jsme schopni, podobně jako u CNT, rozlišit nanostuhy na tři typy a to židličkové (armchair), zig-zag a chirální. Uspořádání okrajů velmi ovlivňuje výsledné vlastnosti stuh.

1.2.7. Nanodiamanty

- **Dimenzionalita:** 0D
- **Hybridizace:** sp^3
- **Rozměry:** 2–20 nm

Jedná se o jeden z mála nanoalotropů uhlíku, kde se projevuje pouze sp^3 vazba. Mezi hlavní přednosti tohoto alotropu patří vysoká tvrdost, tepelná vodivost, elektrický odpor a vysoký index lomu.

Velikost, tvar a kvalita nanodiamantů jsou ovlivněny především způsobem, jakým byl nanodiamant vyroben. K vytvoření velkého počtu nanodiamantů se používá metoda, při které dojde k explozi směsi uhlíku s trinitrotoluenem a hexogenem.

1.2.8. Uhlíkové tečky (Carbon dots, dále CD)

- **Dimenzionalita:** 0D
- **Hybridizace:** sp^2
- **Rozměry:** 2–10 nm

CD jsou velmi malé kvazisférické nanočástice. Mezi jejich hlavní vlastnosti patří vysoká fotoluminiscence. Síla fotoluminiscence závisí na rozměrech tečky, excitační vlnové délce a povrchovém uspořádání.

CD se většinou připravují laserovým odštěpováním z vhodně připravené směsi grafitového prášku a cementu.

1.3. Grafen

Jedná se o dvourozměrnou formu uhlíkového krystalu, ve které jsou atomy uspořádány do hexagonální mřížky připomínající plástev medu. Díky 2D struktuře krystalu můžeme pozorovat neobvyklé mechanické, elektrické, tepelné i optické vlastnosti, které se velmi liší od jiných 3D krystalů uhlíku. Je to jeden z nejpevnějších materiálů, který je ale zároveň velmi ohebný a pružný. Youngův modul pružnosti dosahuje až 1 TPa a hodnota vnitřního napětí se pohybuje kolem 130 GPa [8].

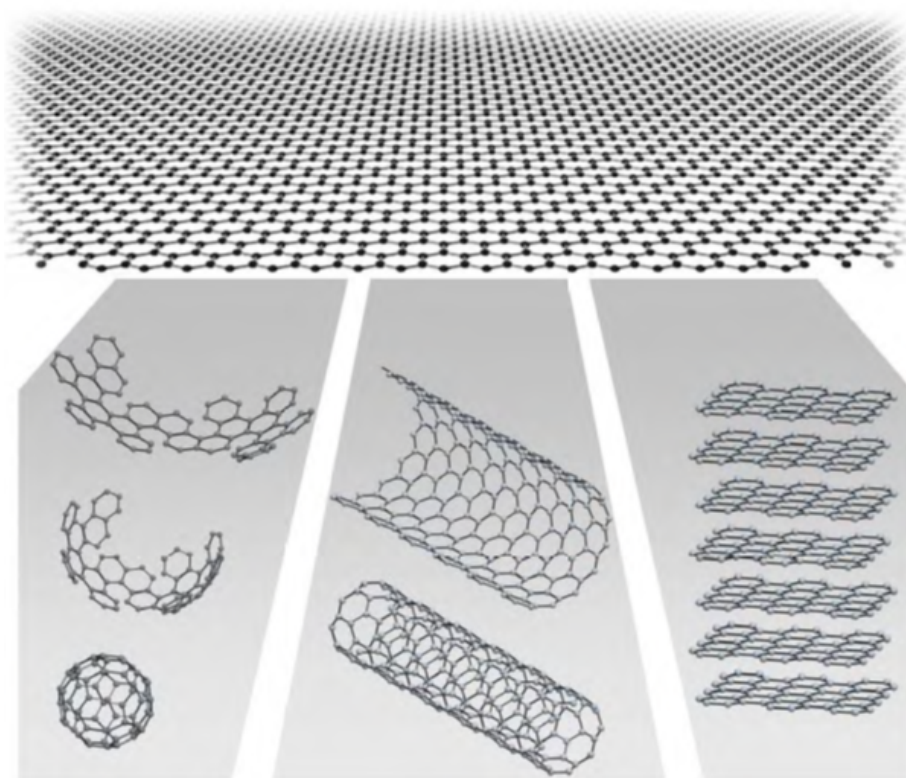
Grafen dále vyniká velmi vysokou elektrickou vodivostí (pohyblivost elektronů může teoreticky dosahovat až $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) a tepelnou vodivostí ($3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Optická absorpce grafenu je 2,3 %, takže se jedná prakticky o průhlednou látku.

1.3.1. Struktura

Grafen je velmi tenkým uhlíkovým plátem, ideálně s tloušťkou jednoho atomu. Atomy jsou ve vrstvě uspořádány do šestiúhelníků s hybridizací sp^2 . Právě kombinace jednoho s orbitalu a dvou p orbitalů vede k vytvoření tří σ -vazeb mezi sousedními atomy v plošné struktuře s délkou 0,142 nm. Tyto σ -vazby zaručují grafenu vysokou pevnost. P orbital je kolmý na povrch a může vytvořit další kovalentní π -vazbu mezi vedlejšími atomy uhlíku [9]. V p orbitalu je jeden elektron, π -vazba je tedy jen napůl zaplněná.

Díky dvourozměrné struktuře grafen prakticky nemá objem a všechny jeho atomy jsou přístupné na povrchu. To dává grafenu potenciál k navázání jiných prvků na jednu nebo druhou stranu. Grafen je za pokojové teploty jedním z nejinertnějších materiálů a k nenávratnému poškození na vzduchu dochází až při dvojnásobných teplotách, než je pokojová [10].

Grafen lze také vnímat jako mateřský prvek pro tvorbu většiny uhlíkových nanoalotropů, které byly zmíněny výše (viz obr. 6). Řezáním a skládáním grafenu lze vytvořit např. 1D CNT, 0D fullereny nebo 0D GQD.



Obrázek 6 | Grafen jako stavební prvek uhlíkových alotropů (převzato z [11]).

Z termodynamického hlediska by grafen jako čistě dvourozměrná látka nedokázal existovat [10]. Pro menší počet atomů (přibližně do 24 000) jsou pro uhlík výhodnější trojrozměrná uspořádání systému. Pro větší počet atomů by mělo dojít ke sbalení grafenu. K těmto jevům ale nedochází, což je zapříčiněno tím, že každá výrobní metoda začíná s trojrozměrným růstem.

Grafen se vytváří na povrchu substrátu nebo je extrahován z objemu jiného 3D materiálu (např. z grafitu, viz kapitola 1.4.1.). Oddělení grafenu od nosného substrátu probíhá většinou při pokojové teplotě, což zajišťuje vysoké energetické bariéry. Díky tomu může grafen zůstat v izolovaném a nedeformovaném stavu i bez původního substrátu. Při umístění na podložku stačí van der Waalsova interakce zabránit svinutí grafenu. U samostatného 2D krystalu pozorujeme mírné zvlnění do třetí dimenze [11], které zajišťuje grafenu termodynamickou rovnováhu. Toto zvlnění vede k získání elastické energie, ale také ke snížení tepelných vibrací, které při určité teplotě mohou minimalizovat celkovou volnou energii.

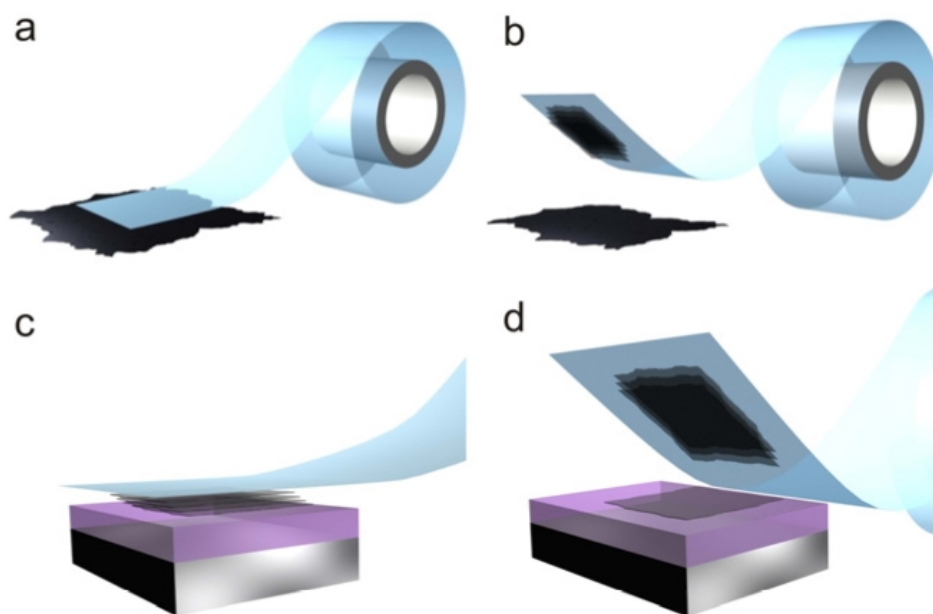
1.4. Výroba grafenu

Grafen lze vyrobit různými metodami. Každá z těchto metod nám může poskytnout grafen rozdílné kvality, která ovlivňuje jeho potenciální využití. Způsoby přípravy se mohou lišit časovou a finanční náročností.

1.4.1. Mechanické odlupování z grafitu

Mezi základní metody k přípravě grafenu patří exfoliifikace z grafitu pomocí lehce adhezivní pásky. Právě touto metodou připravili K. S. Novoselov a A. K. Geim jedny z prvních stabilních vzorků grafenu. Tato metoda je principiálně velmi jednoduchá.

Využíváme zde faktu, že grafit je tvořen více vrstvami grafenu [12][13]. Tyto vrstvy se dají lehce odštěpit, protože drží dohromady jen díky velmi slabým van der Waalsovým interakcím. Lepicí páskou opatrně sloupneme tenkou vrstvu grafitu (obr. 7a). Tento postup se opakuje, dokud na pásce nezůstane vrstva s tloušťkou jen několika atomárních rovin (obr. 7b). Páska se následovně oťře o izolující substrát, ke kterému má grafen větší přilnavost než k ostatním vrstvám uhlíku (obr. 7c, 7d).



Obrázek 7 | Mechanické odlupování pomocí lehce adhezivní pásky (převzato z [14]).

Tímto způsobem lze vytvořit vysoce kvalitní vzorek grafenu. Výťažnost tohoto procesu je však velmi nízká kvůli několika faktorům[12]:

- Nikdy nejsme schopni přesně odhadnout, jaké množství grafenu se nám povede z grafitu odloupnout.
- Protože se jedná o jednoatomární vrstvu, k vyhledání grafenu na substrátu nelze použít metody jako mikroskopie atomárních sil (AFM) nebo rastrovací elektronová mikroskopie (STM).
- Monovrstvy je třeba hledat optickým mikroskopem, protože grafen pohlcuje 2,3 % viditelného světla (na substrátech Si/SiO_2 s vrstvou SiO_2 o tloušťce 300 nm dává grafen pro určité vlnové délky kontrast až 15 %).

Takto získané vzorky jsou vhodné hlavně pro další výzkum, maximálně pro konstrukci prototypů. Kvůli malé výťažnosti nelze takovýto grafen použít pro masovou produkci.

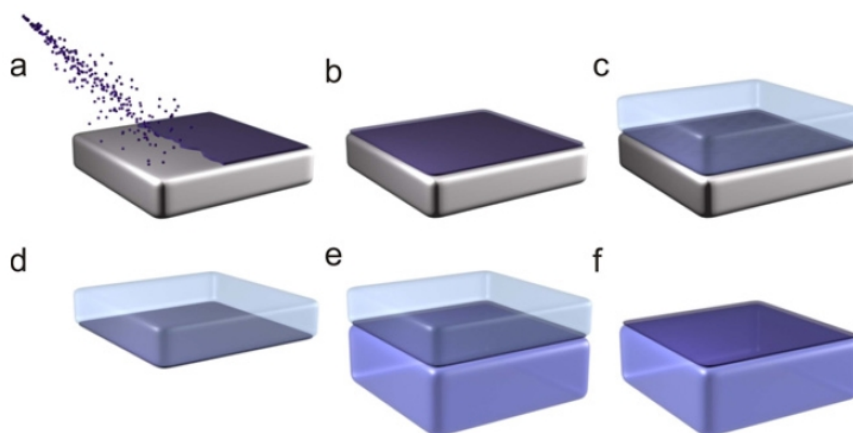
1.4.2. Chemická depozice z plynné báze (Chemical Vapour Deposition – CVD)

CVD je jedna z nejpobulárnějších metod, kterou se dá vytěžit vysoké množství grafenu. Vzorky připravené tímto způsobem vykazují vysokou kvalitu v dobrém poměru s finančními náklady.

Princip této metody spočívá v usazení grafenu z plynných reaktantů na vhodný substrát [15]. Plynné molekuly obsahující uhlík přijdou do kontaktu se substrátem v zahřáté peci, kde se na povrchu substrátu vytvoří velmi tenká vrstva materiálu. Teplota substrátu je jednou ze základních podmínek, jak reakce s plynem proběhne, a musí být kontrolována. Odpadní plyny jsou potom pumpovány ven z reakční pece. Tento proces probíhá velmi pomalu, a to přibližně několik mikrometrů grafenu za hodinu.

Proces CVD se dá shrnout do několika bodů (viz obr. 8):

1. Růst 2D krystalu pomocí CVD na kovovém povrchu.
2. Vytvoření 2D vrstvy.
3. Vložení přechodné vrstvy na 2D krystal.
4. Oddělení 2D krystalu od kovového podkladu.
5. Přechodná vrstva s 2d krystalem je uchycena na požadovaný substrát.
6. Přechodná vrstva je oddělena.



Obrázek 8 | Tvorba 2D krystalu pomocí metody CVD a aplikace na substrát (převzato z [14]).

Oproti ostatním potahovým metodám dosahuje CVD velmi vysoké nepropustnosti, čistoty materiálu a vysoké tvrdosti. Grafen připravený tímto způsobem lze využít jako polovodič nebo v optoelektronice.

Typy CVD:

- LPCVD (Low pressure CVD) – reakce probíhá za menšího tlaku než atmosferický.
- UHVCVD (Ultra high vacuum CVD) – reakce je uskutečněna při extrémně malém tlaku okolo 6-10 Pa.

Nevýhodou tohoto procesu je vysoká toxicita nosných plynů. Tyto plyny musí být velmi těkavé, aby mohly co nejlépe reagovat se substrátem. Dalším problémem je oddělení grafenu od substrátu, kdy může dojít k poškození vzorku. Jedním z alternativních řešení může být použití měděného substrátu, který zároveň slouží jako katalyzátor reakce. Během CVD procesu lze vložit mezi kov a grafen oxidy mědi, které jsou mechanicky a chemicky velmi slabé. Tyto oxidy sníží tlak mezi kovem a grafenem a ten lze potom jednodušeji oddělit.

1.4.3. Další metody přípravy grafenu

Kromě výše uvedených metod lze grafen připravit i dalšími metodami, např.:

- Syntézy na SiC – zahřívání vede k sublimaci Si, na místě zůstává uhlíková vrstva. Nevýhodou je finanční náročnost.
- Syntézy grafenu pomocí obloukového výboje.
- Redukce oxidu grafenu – termická redukce, fotoredukce, UV redukce.

1.5. Elektrické vlastnosti grafenu

Elektrické vlastnosti grafenu jsou přímo ovlivněny jeho neobvyklou dvourozměrnou strukturou. P orbital je kolmý k povrchu a π -vazba, tvořená tímto orbitalem, je delokalizovaná na celý povrch materiálu. To způsobuje odlišné chování elektronů a možnost pozorovat jevy, které u jiných látek nejsou za standardních podmínek možné.

1.5.1. 2D struktura přímo ovlivňující elektrické vlastnosti

Každý atom v hexagonální struktuře lze popsat jako průnik dvou trojúhelníkových mřížek. První trojúhelníkovou mřížku popíšeme dvěma mřížkovými vektory $\mathbf{a}_1$ a $\mathbf{a}_2$ [16] (viz obr. 9 a 10)

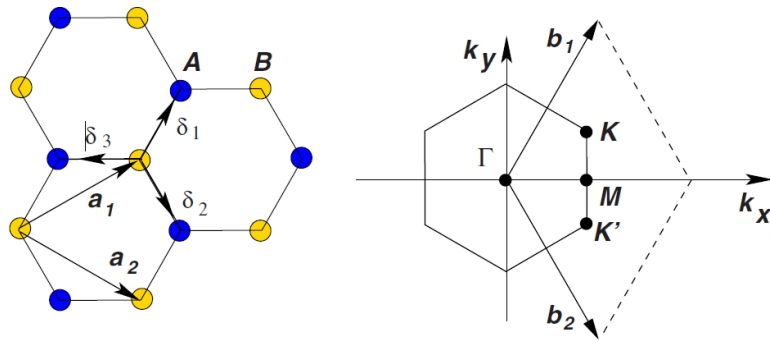
$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1)$$

kde $a = 0,142$ nm je vzdálenost mezi sousedními atomy. Reciproké vektory $\mathbf{b}_1$ a $\mathbf{b}_2$ jsou dány:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2)$$

Vektory popisující mřížku sousedních atomů $\delta_1, \delta_2, \delta_3$, jsou dány:

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \delta_3 = -a(1, 0) \quad (3)$$



Obrázek 9 | Vlevo: Mřížka grafenu tvořená dvěma trojúhelníkovými mřížkami, kde $\mathbf{a}_1$ a $\mathbf{a}_2$ jsou mřížkové vektory a $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ jsou vektory sousedních atomů.

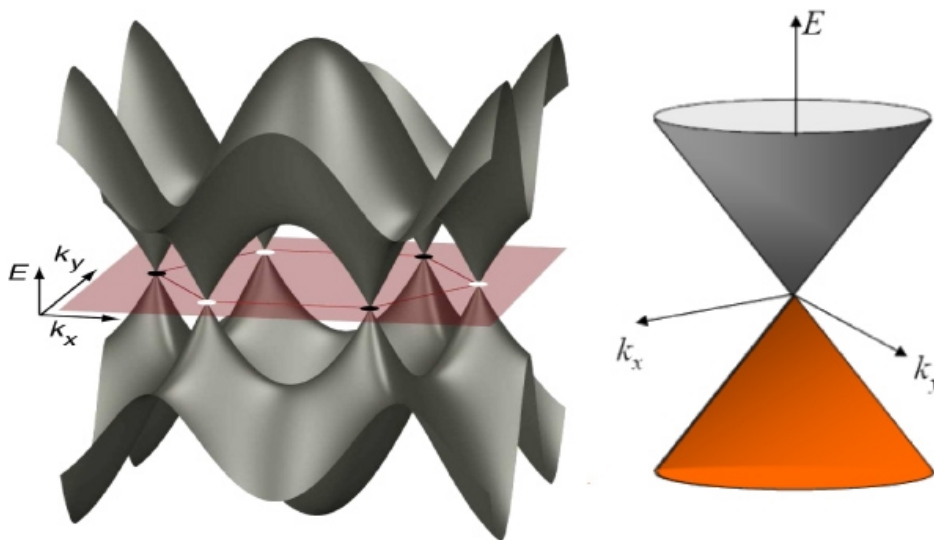
Obrázek 10 | Vpravo: Reciproká mřížka–Brillouinova zóna s reciprokými vektory $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$. K a K' jsou pozice Diracových bodů (převzato z [16]).

Hybridizovaný p_z orbital vytváří dva pásy π a π^* , které se setkávají v bodech K a K' na okrajích Brillouinovy zóny [12]. Tyto body se nazývají Diracovy body. Díky těmto bodům se grafen projevuje jako polovodič s nulovým pásem zakázaných energií.

Jelikož se vodivostní a valenční pás potkává v Diracových bodech, stavy ve vodivostním a valenčním pásu lze popsat vlnovou funkcí o dvou složkách (spinor) [12]. Zkřížení vodivostního pásu zaručuje grafenu energetické spektrum s lineární disperzní relací (obr. 11 a 12).

1.5.2. Diracovy fermiony

K pochopení zvláštního chování elektronů v grafenu je nutné porovnat je s elektrony pohybujícími se v normálním vodiči. Volný elektron pohybující se skrz mřížku interaguje s vytvořeným elektrostatickým polem, které ovlivňuje jeho dráhu. Výsledkem je, že pohybující elektron vykazuje jinou hmotnost než elektron v klidu. Těto hmotnosti říkáme efektivní hmotnost. Takovéto nosiče náboje nazýváme kvazičástice [17].



Obrázek 11 | Vlevo: Energetické spektrum valenčního a vodivostního pásu v recipročné mřížce s Diracovými body (K a K' jako bílé a černé tečky) (převzato z [16]).

Obrázek 12 | Vpravo: Pohled na jeden Diracův bod s lineární disperzní relací (převzato z [16]).

Jeden z nejzajímavějších jevů v grafenu je, že elektrony vyexcitované při nízkých energiích mají efektivní hmotnost rovnou nule. Tyto nehmotné nosiče jsou pojmenovány podle britského fyzika P.A.M. Diraca jako Diracovy fermiony. Diracovy fermiony napodobují relativistické částice a jsou lépe popsitelné Diracovou rovnicí než Schrödingerovou [11].

Přestože u elektronů šířících se vrstvou grafenu není nic relativistického, jejich interakce s periodickým potenciálem hexagonální krystalické mřížky dává vzniknout novým kvazičásticím, které při nízkých energiích přesně popisuje Diracova rovnice. Diracovy fermiony se chovají při pohybu spíše jako světlo. Lze je chápat jako elektrony, které úplně ztratily svou klidovou hmotnost. U normálních elektronů roste jejich energie v závislosti na druhé mocnině rychlosti, podobně jako u částic v klasické mechanice.

U Diracových fermionů je situace odlišná, protože se při šíření v materiálu chovají podobně jako světlo. Jejich rychlost je konstantní, a to přibližně 300 krát menší než u světla (Fermiho rychlost $v_f = 106 \text{ m s}^{-1}$) [18]. Energie Diracových fermionů nezávisí na rychlosti, ale je nepřímo úměrná vlnové délce.

1.5.3. Kleinův paradox

Jedním z důsledků toho, jak se v grafenu šíří elektrony, je jev, který se nazývá Kleinův paradox. Podle zákonů kvantové mechaniky mají elektrony určitou pravděpodobnost, že se protunelují potenciálovou bariérou i přesto, že je energie elektronů nižší než bariéra. S rostoucím potenciálem a tloušťkou bariéry se pravděpodobnost na tunelování rapidně snižuje.

Kleinův paradox popisuje zvýšení pravděpodobnosti tunelování pro relativistické částice. Pro bariéru o výšce $2m_0c^2$ (m_0 je klidová hmotnost částice a c je rychlost světla ve vakuu) se blíží jedné pro hmotné částice a pro nehmotné částice je rovna jedné [12].

Tento děj většinou zkoumáme na P–N přechodu v materiálu. Důsledkem Kleinova paradoxu v grafenu je přímá konverze elektronů na díry. Pravděpodobnost tunelování tímto potenciálovým valem je rovna jedné. V grafenu nikdy nedojde k lokalizaci a minimální vodivost je vždy konečná.

1.5.4. Kvantový Hallův jev

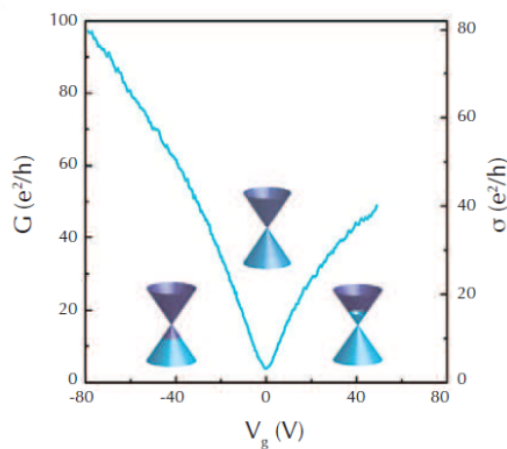
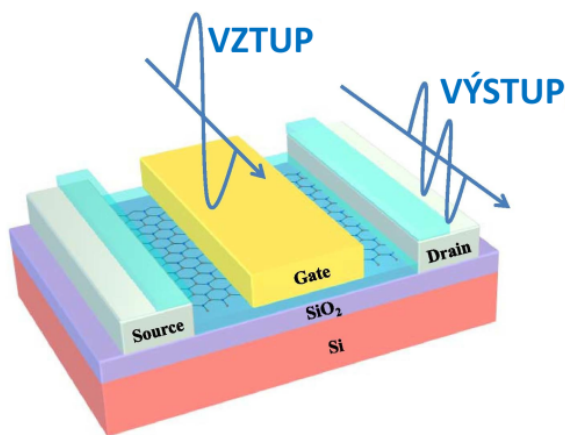
Pozorování kvantového Hallova jevu je úzce spojeno s dvourozměrnými látkami a velmi úzkými polovodiči. Vodivost vzorku při velmi nízkých teplotách a vysoké magnetické indukci, začne nabývat pouze diskrétních hodnot, které lze velmi přesně definovat jako násobek von Klitzingovy konstanty $R_K = \frac{h}{e^2}$ (kde h je Planckova konstanta a e je elementární náboj) [19]. V tomto stavu je vodivost nezávislá na jakýchkoliv parametrech materiálu.

U grafenu je tento jev pozorovatelný při pokojové teplotě. Tým K. S. Novoselova [19] zrealizoval a pozoroval kvantový Hallův jev při pokojové teplotě 300 K, ale bylo zapotřebí velmi silného magnetického pole 45 T.

1.5.5. Ovlivnění vodivosti grafenu pomocí hradlového napětí

Vzhledem k tomu, že se vodivostní pás setkává v Diracových bodech, je obtížné přirovnávat grafen k ostatním polovodičům. Vodivost grafenu neklesá k nule ani při nejnižších dosažených teplotách. Takovéto chování nebylo pozorováno u žádného jiného polovodiče [13]. Tato vlastnost značně komplikuje potenciální aplikaci ve výpočetní technice, protože nejsme schopni s jistotou určit stav, kdy součástkou protéká proud. Nedopovaný grafen nelze zařadit ani mezi kovy, protože neobsahuje žádné volné nosiče náboje.

Experimentálně lze vodivost grafenu měřit tak, že z grafenu (většinou připravený pomocí exfoliace viz 1.4.1.) sestavíme tranzistor opatřený hradlem (FET–field effect transistor, viz obr. 13). Grafen lze umístit na křemíkový substrát, který je opatřený tenkou vrstvou SiO_2 [13]. Si je chemicky dopován a chová se tedy jako kov. Při aplikaci hradlového napětí mezi grafen a substrát se vytvoří kondenzátor, kde je SiO_2 v roli dielektrika. Změnou hradlového napětí lze měnit počet elektronů v grafenu. Pokud měníme fázi hradlového napětí, můžeme spojitě přecházet mezi elektronovou a děrovou vodivostí (obr. 14).



Obrázek 13 | Vlevo: Schéma polem řízeného tranzistoru na grafenové bázi (upraveno z [20]).

Obrázek 14 | Vpravo: Závislost vodivosti na hradlovém napětí V_g . Zaplnění pásů je znázorněno pomocí Diracových kuželů pro elektronovou ($V_g > 0$) a děrovou ($V_g < 0$) vodivost (převzato z [13]).

1.5.6. Ovlivnění vodivosti pomocí chemického dopování

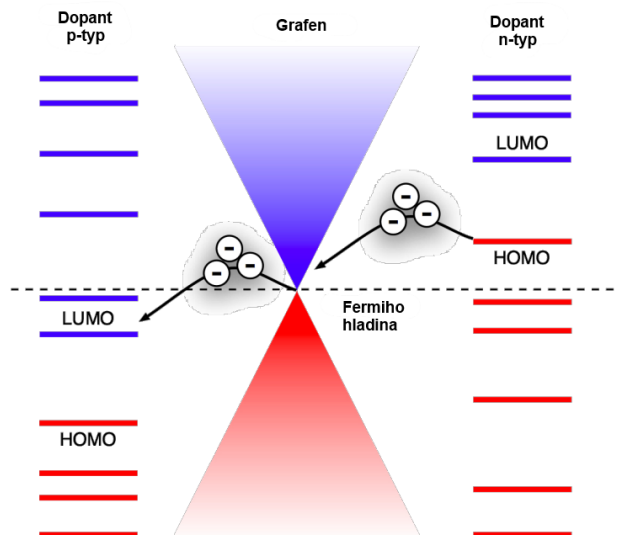
Jak již bylo zmíněno, elektronika na bázi čistého grafenu je omezena kvůli absenci zakázaného pásu [21]. Tento nedostatek lze ovlivnit pomocí chemického dopování, které nám umožňuje kontrolovat polovodičové vlastnosti materiálu. Způsob dopování lze rozdělit na dva typy:

- Substituční dopování.
- Dopování pomocí absorpce na povrchu.

Při substitučním dopování je atom uhlíku zaměněn za atom jiného prvku. Substituční prvek má jiný počet valenčních elektronů, zpravidla se používá bor B (pro děrovou vodivost p) a dusík N (pro elektronovou vodivost n). Problémem této metody je, že je dochází k narušení sp^2 hybridizace a ke změně elektronové struktury grafenu. To může vést ke snížení vodivosti a změně vlastností materiálu [22].

Dopování pomocí absorpce na povrchu je šetrnější k elektronové struktuře a nedochází k ovlivnění vodivosti tak silně jako u předchozí metody. Dochází zde pouze k přenosu náboje mezi grafenem a absorbentem. Existují dva způsoby, jakými přenos náboje probíhá, a to elektronový a elektrochemický.

Elektronové dopování nastává při přímém přenosu náboje mezi grafenem a absorbentem. K tomuto procesu dochází kvůli rozdílu mezi chemickým potenciálem na styčné ploše, který je definován relativní polohou Fermiho hladiny grafenu vůči nejvýše obsazenému (HOMO – highest occupied molecular orbital) a nejnižší neobsazenému (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital) molekulovému orbitalu (obr 15) [22]. Pokud LUMO absorbentu leží pod Fermiho hladinou grafenu, tak se elektrony budou šířit z grafenu do absorbentu a vytvoříme děrově dopovaný grafen (p–typ). Jakmile bude HOMO absorbentu ležet nad Fermiho hladinou grafenu, absorbent se bude chovat jako donor a vznikne elektronově dopovaný grafen (n–typ). Tato metoda nám umožňuje velmi efektivně kontrolovat koncentraci nosičů náboje v grafenu.



Obrázek 15 | Schéma relativní pozice vysoce obsazeného (HOMO) a nejnižší obsazeného (LUMO) molekulového orbitalu pro p–typ a n–typ povrchový dopant (upraveno z [22]).

Elektrochemické dopování se projeví tehdy, pokud se povrchový absorbent podílí na redoxní reakci, kde grafen hraje roli elektrody. Taková reakce nastane spontánně jen tehdy, pokud je celková Gibbsova volná energie záporná a difúzní a reakční bariéry jsou dostatečně nízké, aby proces proběhl za pokojové teploty.

1.6. Potenciální aplikace grafenu

1.6.1. Spintronika

V současné době se hledají nové způsoby na zvýšení výkonu výpočetní techniky. Současné technologie pracují na způsobu měření proudu, napětí či změn odporu v součástkách.

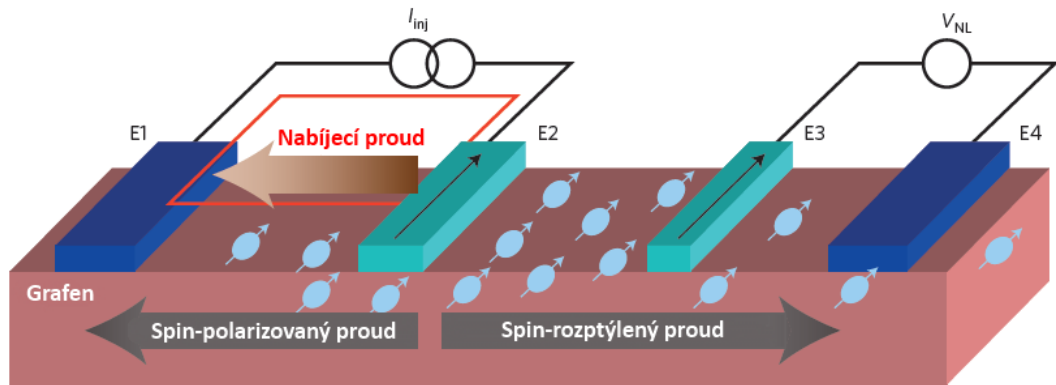
Hlavním cílem spintroniky je vytvořit takové zařízení, které bude schopno detekovat spin elektronů. Zvládnutí této techniky by vedlo k rapidnímu rozvoji výpočetních zařízení a paměťových médií. Spin elektronu nabývá pouze dvou diskretních hodnot, proto se jeví pro toto odvětví jako vhodná veličina.

Ukázalo se, že právě grafen by mohl sloužit jako jeden z nejdůležitějších materiálů pro tvorbu spintroniky.

Existují dva způsoby, jak měřit spin a konstruovat spintroniku pomocí grafenu [23]:

- Nelokální měření (obr. 16).
- Lokální měření (obr. 17).

Nelokální měření spočívá v umístění 4 elektrod na grafen. Zdroj napětí je aplikován mezi elektrody E1 a E2, kde E2 slouží jako elektroda, co určuje spin. Měření probíhá mezi elektrodami E3 a E4, proto se tento typ nazývá nelokální. Elektrody E2 a E3 jsou feromagnetické, elektrody E1 a E4 jsou ideálně nemagnetické, ale lze použít i feromagnetické.



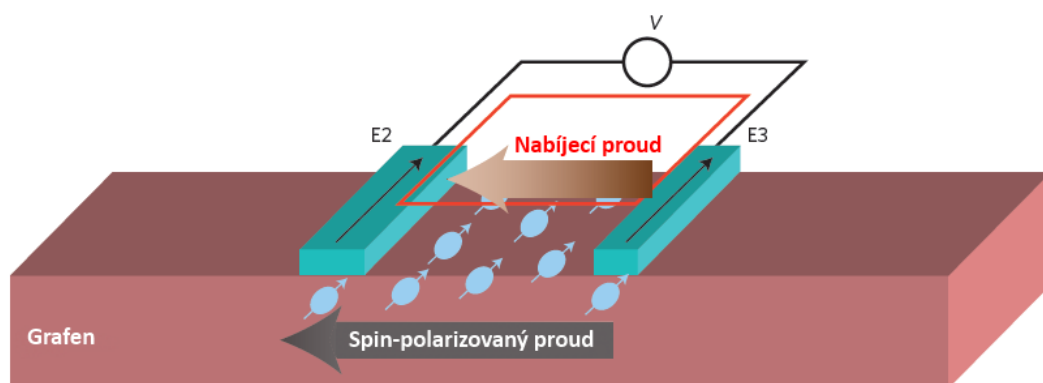
Obrázek 16 | Nelokální měření spinu (převzato z [23]).

Měřené napětí V_{NL} je pozitivní nebo negativní v závislosti na magnetické konfiguraci mezi E3 a E4 (paraelní, antiparaelní). Rozdíl mezi těmito dvěma napětími je nelokální spinový signál:

$$\Delta R_{NL} = \frac{V_{NL}^P - V_{NL}^{AP}}{I_{inj}} \quad (4)$$

Nelokální odpor není odpor v pravém slova smyslu. Tento nelokální odpor může být pozitivní nebo negativní v závislosti na polarizaci spinu v grafenu.

Lokální měření spočívá v měření napětí mezi dvěma elektrodami E2 a E3. Spin elektronů je určen jednou elektrodou, transportován grafenem k druhé elektrodě, kde je detekován. Výstupem je znovu ΔR , který je rozdílem odporů paralelního a antiparalelního napětí.



Obrázek 17 | Lokální měření spinu (převzato z [23]).

1.6.2. Další možné aplikace

- Anodový materiál v Lithium – iontových akumulátorech, grafenové listy v kombinaci s oxidy železa [1].
- Vysokofrekvenční tranzistory.
- Dotykové obrazovky.
- Fotovoltaické články.

2. Experimentální část

2.1. Měření odporu oxidu grafenu pomocí van der Pauwovy metody

Protože se nám nepovedlo připravit vzorek grafenu, který by se dal použít k měření jeho elektrických vlastností, budeme měřit odpor vzorku oxidu grafenu. Měření bude realizované pomocí van der Pauwovy metody, která se běžně používá k charakterizaci polovodičů.

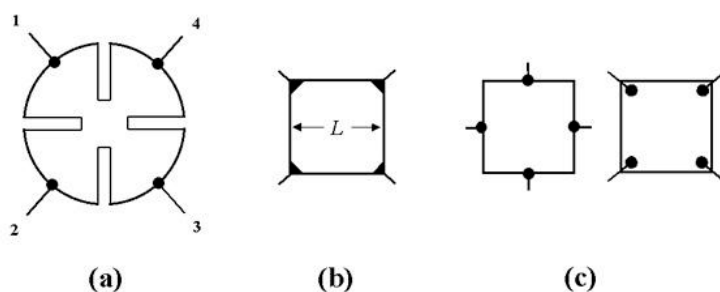
2.2. Van der Pauwova metoda

Tato metoda byla představena J. van der Pauwem v roce 1958. Je to jedna z nejvíce využívaných metod pro vyhodnocení elektrických vlastností v polovodičích, jako je odpor, hustota nosičů náboje, pohyblivost nosičů náboje a typ dopování (P nebo N) [24]. Metodu lze aplikovat na polovodič libovolného tvaru, pokud je přibližně dvoudimenzionální, tj. jeho délka a šířka jsou mnohem větší než jeho tloušťka.

Vzorek je opatřen vždy čtyřmi ohmickými kontakty na okrajích. Všechny kontakty by měly být ze stejného materiálu. Abychom se nedopustili později chyb ve výpočtech, je doporučeno připravit vzorek tak, aby byl symetrický (viz obr. 18). Ve vzorku by se neměly vyskytovat žádné izolované díry.

Abychom mohli provést měření van der Pauwovou metodou, musíme splnit následující podmínky [25]:

- Vzorek musí být plochý a rovnoměrně tenký.
- Vzorek nesmí mít žádné izolované díry.
- Vzorek musí být izotropický a homogenní.
- Všechny čtyři kontakty musí být umístěny na okrajích vzorku.
- Velikost kontaktů musí být minimálně o řád menší než samotný vzorek.



Obrázek 18

Různé geometrie vzorku: (a) Disk (preferovaný), (b) Čtverec s elektrody v rozích (přijatelný), (c) Čtverec s elektrody na povrchu vzorku (nedoporučovaný) (převzato z [26]).

Postup měření:

- Kontakty si označíme 1-4 proti směru hodinových ručiček.
- Proud I_{12} je pozitivní stejnosměrný proud přicházející kontaktem 1 a odcházející kontaktem 2, měřeno v amperách.
- Napětí U_{34} je stejnosměrné napětí mezi kontakty 3 a 4 (tzv. $U_4 - U_3$), měřeno ve voltech.

Pro základní měření nám stačí znát proud vcházející do vzorku (např. I_{12}) a měřit napětí na protější straně vzorku (v našem případě U_{34}). Podle Ohmova zákona můžeme spočítat odpor $R_{12,34}$:

$$R_{12,34} = \frac{U_{34}}{I_{12}} \quad (5)$$

kde první dvě čísla v indexu označují směr proudu a poslední dvě označují, kde se měřilo napětí. Podobným způsobem můžeme spočítat odpor ve všech směrech ve vzorku. Podle van der Pauwa [25] můžeme odpor listu zjistit pomocí van der Pauwova vzorce:

$$e^{\frac{-\pi R_{12,34}}{R_S}} + e^{\frac{-\pi R_{23,41}}{R_S}} = 1 \quad (6)$$

Pro zpřehlednění měření můžeme kromě odporů $R_{12,34}$ a $R_{23,41}$ provést dvě reciproká měření $R_{34,12}$ a $R_{41,23}$ a průměrováním zjistit vertikální (R_V) a horizontální (R_H) odpor:

$$R_V = \frac{R_{12,34} + R_{34,12}}{2} \quad (7)$$

$$R_H = \frac{R_{23,41} + R_{41,23}}{2} \quad (8)$$

Tyto odpory dosadíme do upravené van der Pauwovy rovnice:

$$e^{\frac{-\pi R_V}{R_S}} + e^{\frac{-\pi R_H}{R_S}} = 1 \quad (9)$$

a vypočítáme odpor listu R_S . Van der Pauwova rovnice se ale velmi špatně upravuje a proto pokud $R_V = R_H = R$, tak se dá pomocí jednoduchých úprav získat rovnici:

$$R_S = \frac{\pi R}{\ln(2)} \quad (10)$$

ze které lze snadno spočítat odpor vzorku. Pokud se R_V a R_H liší, lze za R dosadit průměr obou hodnot a přidat korekční funkci $f(\frac{R_V}{R_H})$ a získáme:

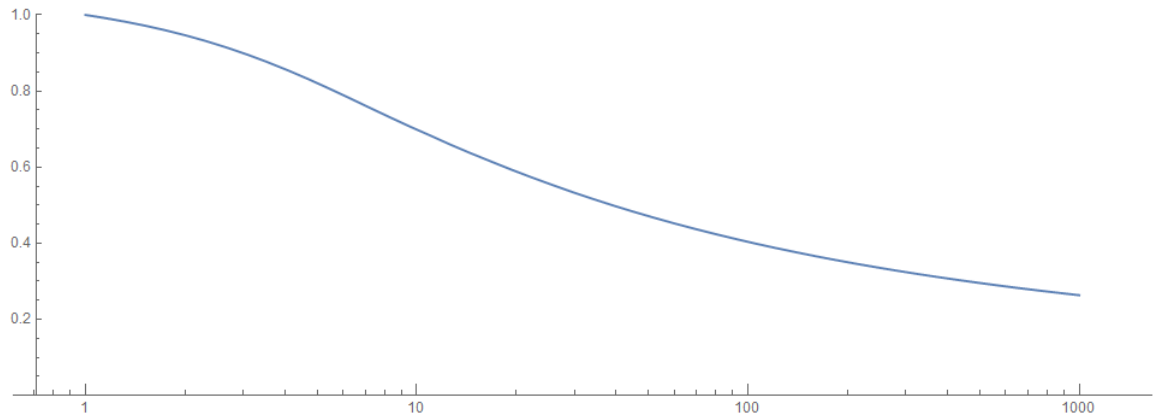
$$R_S = \frac{\pi}{\ln(2)} \left(\frac{R_H + R_V}{2} \right) f\left(\frac{R_H}{R_V}\right) \quad (11)$$

Korekční funkce $f(\frac{R_V}{R_H})$ pro van der Pauwovo měření je zadána [27]:

$$\text{Cosh}\left[\frac{\frac{R_H}{R_V} - 1}{\frac{R_H}{R_V} + 1} \frac{\ln 2}{f}\right] = \frac{1}{2} \exp\left[\frac{\ln 2}{f}\right] \quad (12)$$

Tuto funkci můžeme vymodelovat v programu Wolfram Mathematica 10.4 pomocí příkazů NSolve, Table, Interpolation a LogLinearPlot a vykreslíme korekční graf (obr. 19).

`LogLinearPlot[Interpolation[x], {x, 1, 1000}, PlotRange -> {0, 1}, AspectRatio -> 1 / 3]`

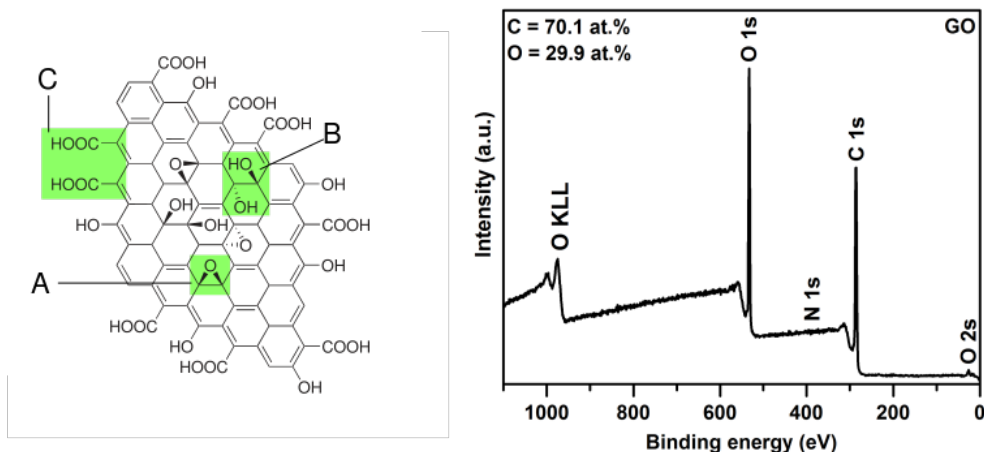


Obrázek 19 | Korekční funkce pro van der Pauwovu metodu.

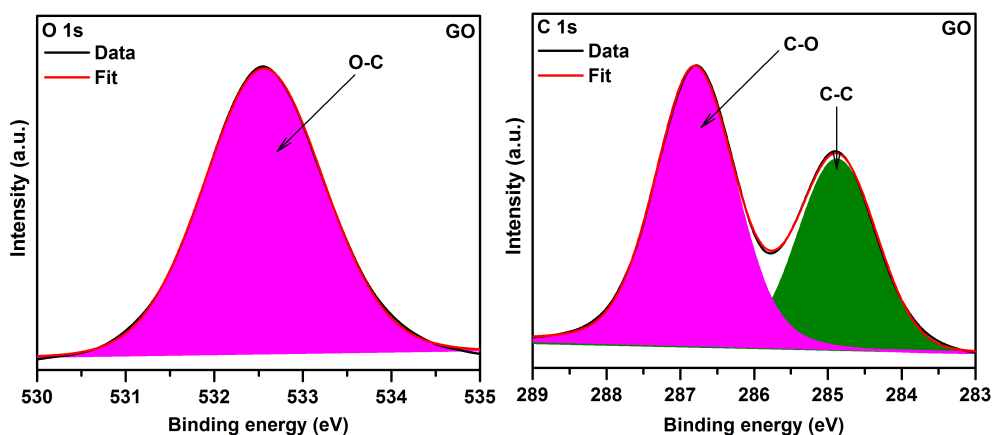
2.3. Charakterizace vzorku oxidu grafenu

Vzorek grafen oxidu byl připraven na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Vzorek byl připraven Hofmannovou syntézou podle literatury. Nejprve bylo zchlazeno 87,5 ml kyseliny sírové (98 %) a 27 ml kyseliny dusičné (68 %) na teplotu 0 °C. Potom bylo za intenzivního míchání dispergováno 5 g grafitu do této reakční směsi. Za stálého míchání a teplotě 0 °C bylo v průběhu 30 minut přidáváno 55g $KClO_3$. Reakční směs se volně zavíčkují, aby mohly unikát plynné reakční produkty (CO_2). Směs je míchána po dobu 96 hodin za pokojové teploty. Po ukončení reakce se směs nalije do 3 litrů deionizované vody a odfiltruje se. Reakční produkt se potom znovu disperguje ve 2 litrech 5% kyseliny chlorovodíkové a odfiltruje se. Oxid grafenu byl několikrát centrifugován a rozptýlován v deionizované vodě, dokud nebylo docíleno negativní reakce na síranové a chloridové ionty (s $Ba(NO_3)_2$ a $AgNO_3$). Výsledná suspenze oxidu grafenu se nakonec vysuší ve vakuové peci při 60 °C po dobu 48 hodin.[28]

Připravený oxid grafenu byl charakterizován pomocí XPS (rentgenovská fotoelektronová spektroskopie) s důrazem na zastoupení oxidických skupin (hydroxylové, epoxylové a karboxylové funkční skupiny, viz obr. 20 a 21). Bylo zjištěno 30% zastoupení oxidických skupin ve vzorku. Oxidické skupiny mohou vést ke snížení vodivosti, kvůli zvýšení koncentrace sp^3 funkcionalizace.

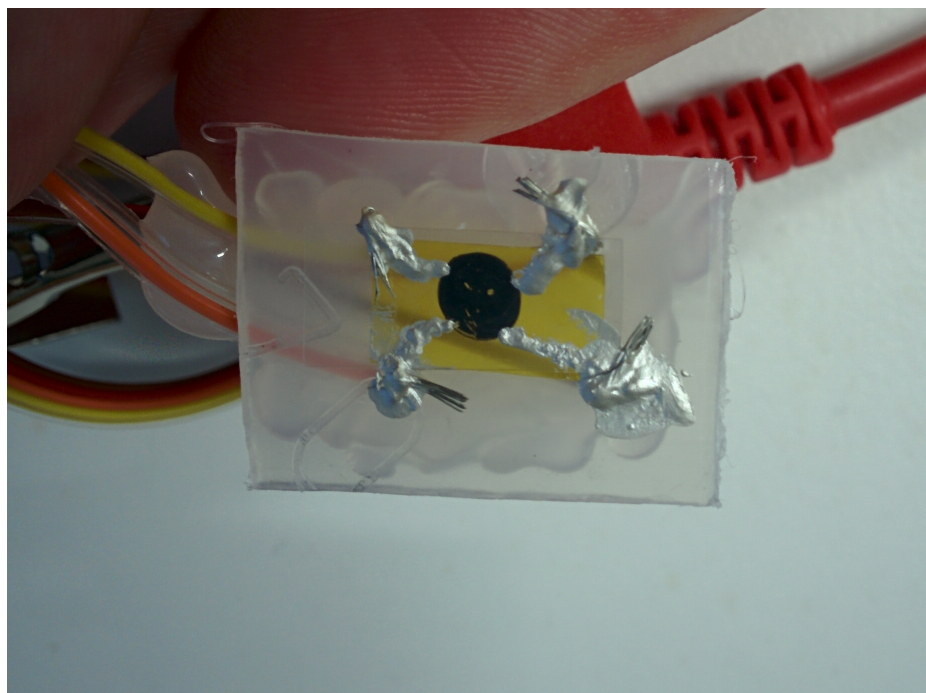


Obrázek 20 | Vlevo: Struktura oxidu grafenu. A–Epoxylové skupiny, B–Hydroxylové skupiny, C–Karboxylové skupiny. (upraveno z [29]). Vpravo: XPS měření odhalilo 70,1% uhlíku a 29,9% oxidických skupin.

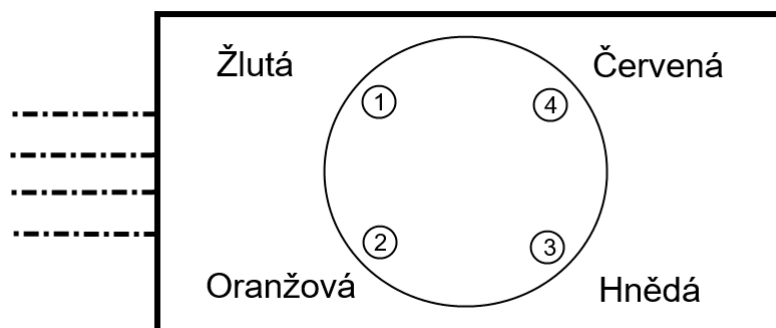


Obrázek 21 | Vysokorozlišovací XPS na uhlíku a kyslíku potvrdila přítomnost oxidických skupin.

Vzorek je opatřen čtyřmi elektrodami na okrajích, aby bylo možné provést van der Pauwovo měření. Oxid grafenu je umístěn na teflonové podložce. Elektrody jsou rozlišeny barvami žlutá (1), oranžová (2), hnědá (3) a červená (4) (viz obr. 22 a obr. 23). Vzorek má průměr 4 mm.



Obrázek 22 | Fotografie použitého vzorku oxidu grafenu.



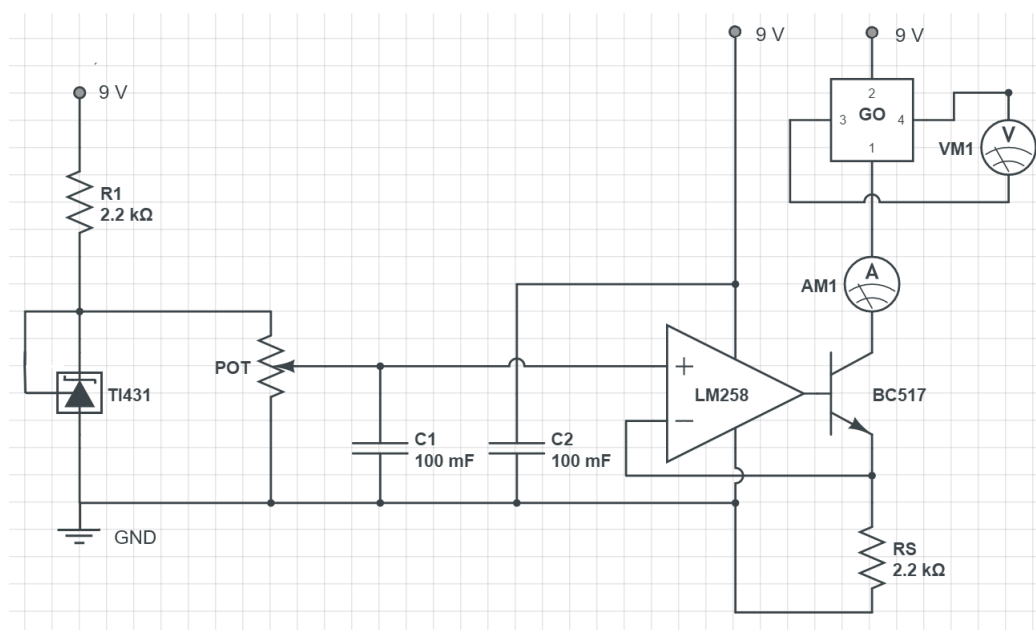
Obrázek 23 | Schéma znační elektrod pro experiment.

2.4. Konstrukce napěťového zdroje

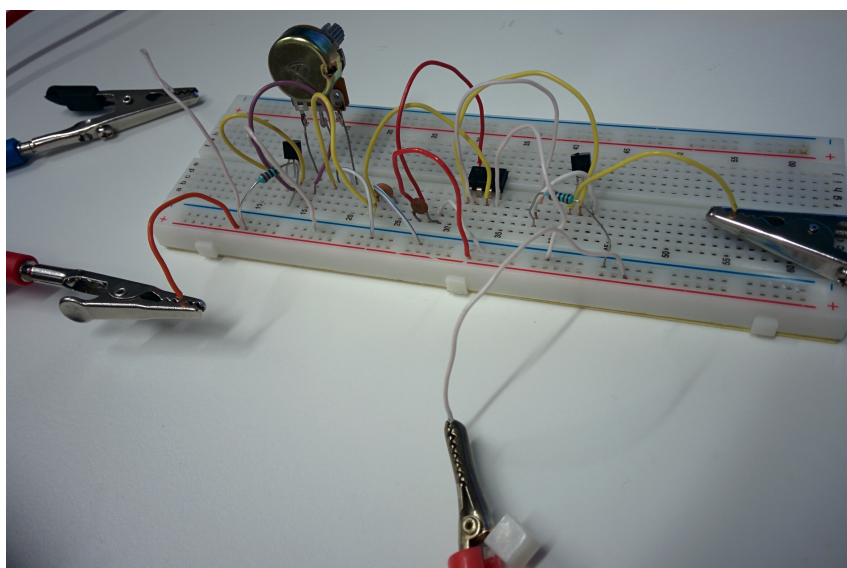
K provedení experimentu je zapotřebí stabilní proudový zdroj schopný produkovat stejnosměrný proud v rozsahu 0,1mA až 1 mA. Zdroje, které jsou dostupné na fakultě experimentální fyziky, dokáží pracovat s proudem od 10 mA.

Rozhodli jsme se postavit vlastní proudový zdroj pomocí operačního zesilovače (obr. 24 a 25). Aby byl zdroj stabilní, byla do obvodu přidána napěťová reference TI431. Velikost proudu byla ovládána potenciometrem. Tato konstrukce byla realizována na nepájivém kontaktním poli. Před vzorkem byl umístěn ampérmetr, který sloužil ke kontrole velikosti proudu.

Použité materiály a pomůcky (dokumentace v přílohách): napěťová reference TI431, operační zesilovač LM258, dva kondenzátory o kapacitě 100 μ F, dva rezistory o odporu 2200 Ω , potenciometr, tranzistor BC547, nepájivé kontaktní pole PROSKIT BX-4112N, multimetr AX-588B (zapojen jako ampérmetr), multimetr METEX M-3850D (zapojen jako voltmetr), vzorek oxidu grafenu.



Obrázek 24 | Schéma sestavení proudového zdroje.

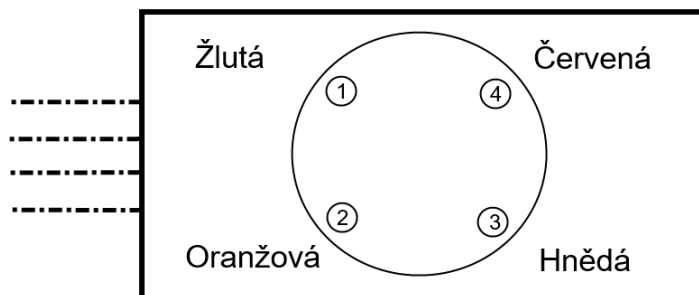


Obrázek 25 | Fotografie realizace proudového zdroje.

3. Výsledky a diskuze

3.1. Měření vertikálního a horizontálního odporu

Nejprve jsme změřili horizontální a vertikální odpor. Provedli jsme čtyři měření, kdy jsme pouštěli proud mezi elektrodami 1-2, 2-3, 3-4 a 4-1. Napětí bylo vždy měřeno na protější straně. Začínal jsem s proudem 0,1 mA a pokračovali do 1 mA s krokem 0,1 mA. Velikost proudu byla ovládána potenciometrem a přesná hodnota proudu byla kontrolována na ampérmetru před vzorkem. Pro lepší přehled přikládám znovu schéma s označením elektrod na vzorku (obr. 26).



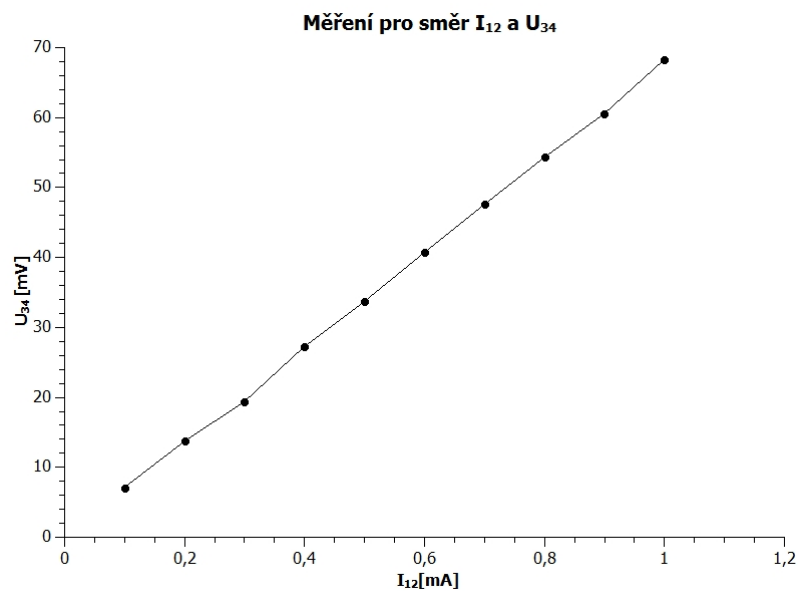
Obrázek 26 | Schéma značení elektrod pro experiment.

$I_{23}[\text{mA}]$	$U_{41}[\text{mV}]$	$R_{23,41}[\Omega]$	$I_{41}[\text{mA}]$	$U_{23}[\text{mV}]$	$R_{41,23}[\Omega]$
0,1	15,4	154,0	0,1	16,1	161,0
0,2	32,1	160,5	0,2	30,8	154,0
0,3	45,8	152,6	0,3	45,7	152,3
0,4	60,4	151,0	0,4	62,0	155,0
0,5	77,8	155,6	0,5	77,4	154,8
0,6	92,4	154,0	0,6	91,0	151,6
0,7	107,1	153,0	0,7	107,1	153,0
0,8	122,4	153,0	0,8	124,4	155,5
0,9	138,2	153,6	0,9	136,2	151,3
1	153,2	153,2	1	152,7	152,7

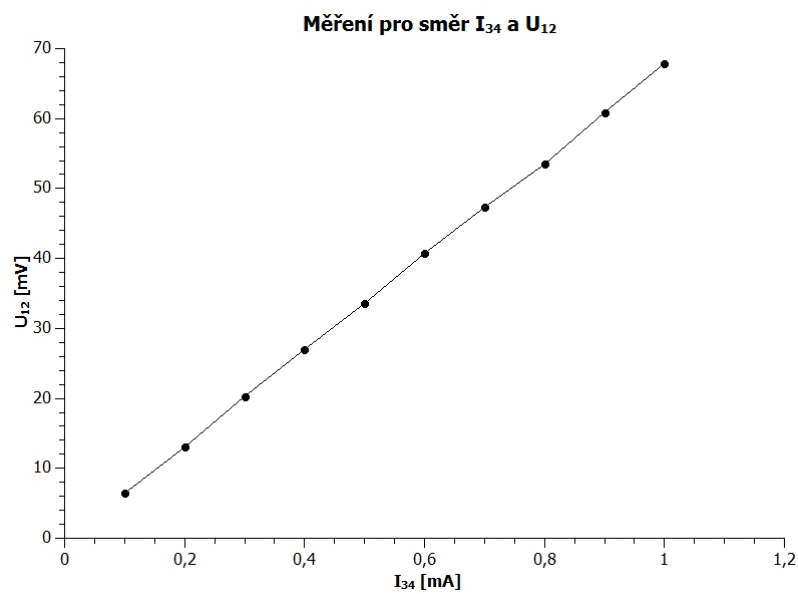
Obrázek 27 | Tabulka hodnot pro horizontální měření.

$I_{12}[\text{mA}]$	$U_{34}[\text{mV}]$	$R_{12,34}[\Omega]$	$I_{34}[\text{mA}]$	$U_{12}[\text{mV}]$	$R_{34,12}[\Omega]$
0,1	7,1	71,0	0,1	6,5	65,0
0,2	13,8	69,0	0,2	13,0	65,0
0,3	19,4	64,6	0,3	20,2	67,3
0,4	27,2	68,0	0,4	27,0	67,5
0,5	33,7	67,4	0,5	33,6	67,2
0,6	40,8	68,0	0,6	40,7	67,8
0,7	47,6	68,0	0,7	47,3	67,6
0,8	54,4	68,0	0,8	53,5	66,9
0,9	60,6	67,3	0,9	60,8	67,6
1	68,3	68,3	1	67,8	67,8

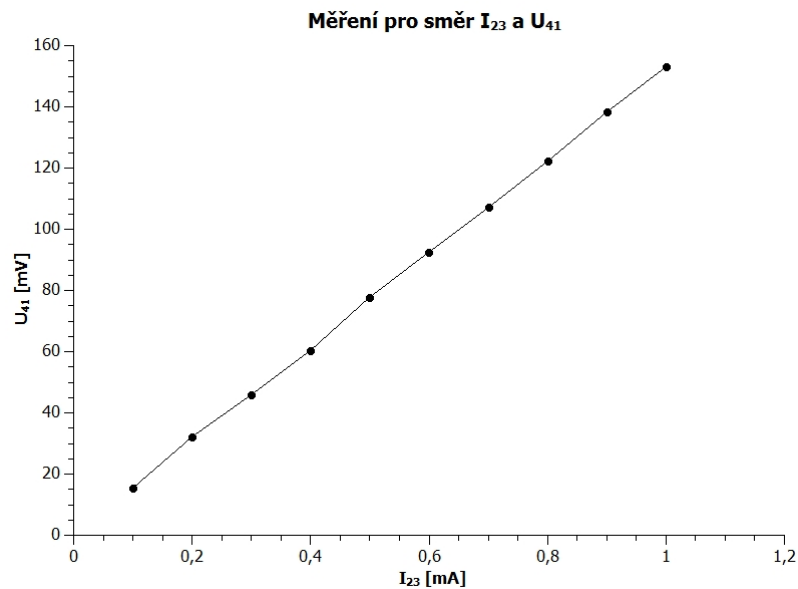
Obrázek 28 | Tabulka hodnot pro vertikální měření.



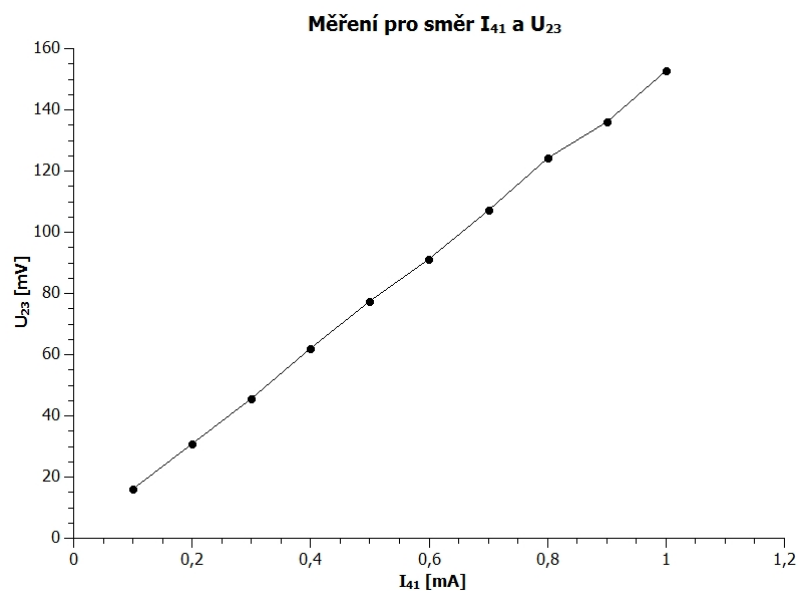
Obrázek 29 | Graf hodnot pro měření $R_{12,34}$.



Obrázek 30 | Graf hodnot pro měření $R_{34,12}$.



Obrázek 31 | Graf hodnot pro měření $R_{23,41}$.



Obrázek 32 | Graf hodnot pro měření $R_{41,23}$.

Výsledné odpory jednotlivých stran vzorku:

$$R_{12,34} = (67,96 \pm 0,49)\Omega$$

$$R_{34,12} = (66,97 \pm 0,34)\Omega$$

$$R_{23,41} = (154,05 \pm 0,81)\Omega$$

$$R_{41,23} = (154,12 \pm 0,89)\Omega$$

Podle vzorců (7) a (8) spočítáme vertikální a horizontální odpor:

$$R_V = 67,465\Omega$$

$$R_H = 154,09\Omega$$

3.2. Vyhodnocení odporu oxidu grafenu pomocí van der Pauwovy rovnice

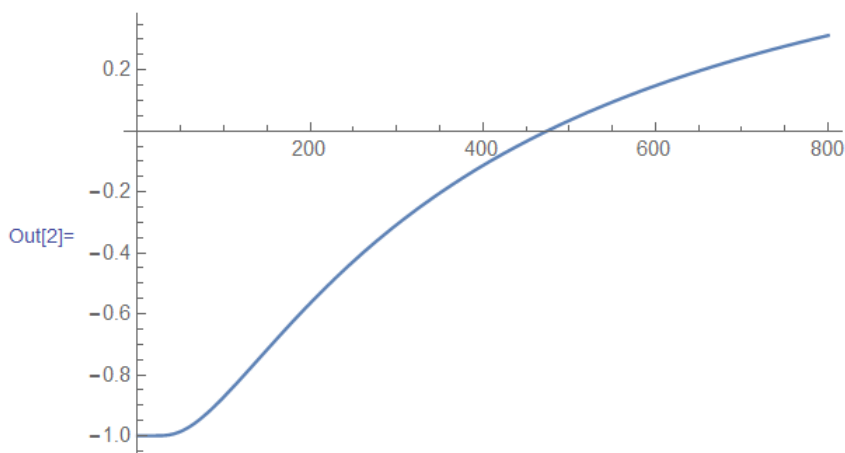
Při znalosti R_V a R_H jsme nyní schopni vypočítat odpor vrstvy grafenu R_S pomocí van der Pauwovy rovnice (9) nebo upravené rovnice (11). Korekční faktor zjistíme podle tabulky korekční funkce

$\frac{R_H}{R_V} = 2,28$, pro tento poměr má korekční funkce (12) hodnotu $f(2,28) = 0,94$. Dosadíme tedy do (11):

$$R_S = \frac{\pi}{\ln(2)} \left(\frac{R_H + R_V}{2} \right) f\left(\frac{R_H}{R_V}\right) = R_S = \frac{\pi}{\ln(2)} \left(\frac{67,465 + 154,09}{2} \right) 0,94 = 471,96 \Omega$$

Tento výsledek můžeme porovnat s výsledkem z programu Wolfram Mathematica 10.4 (obr. 33).

```
In[2]= Plot[Exp[-Pi * 67.465 / Rs] + Exp[-Pi * 154.09 / Rs] - 1, {Rs, 0, 800}]
```



```
In[3]= FindRoot[Exp[-Pi * 67.47 / Rs] + Exp[-Pi * 154.09 / Rs] == 1, {Rs, 470}]
```

```
Out[3]= {Rs -> 474.318}
```

Obrázek 33 | Graf van der Pauwovy rovnice a řešení pomocí Wolfram Mathematica 10.4.

Vidíme, že výsledky dosažené pomocí rovnice (11) a rovnice (9) jsou téměř stejné. Oba dva postupy vedou k podobnému výsledku.

4. Závěr

Ve své teoretické části jsem uvedl čtenáře do uhlíkové a grafenové problematiky. Nejprve jsem shrnul základní dosud známé poznatky o makroskopických alotropech uhlíku, jako je grafit a diamant. Následovně jsem poukázal na rozdílné vlastnosti uhlíku, pokud se vyskytuje ve velmi malých rozměrech. Zde jsem rozdělil alotropy podle tří kritérií (dimenzionalita, hybridizace, rozměry) a uvedl jejich nejzajímavější fyzikální vlastnosti a možnosti praktické aplikace.

Dále jsem stručně rozebral charakteristické vlastnosti grafenu. Popsal jsem jeho neobvyklou dvourozměrnou strukturu, která nejvíce ovlivňuje jeho vlastnosti. Dále jsem uvedl nejznámější výrobní postupy, jako exfoliaci grafenu a CVD metodu. Hlavním tématem práce byly elektrické vlastnosti grafenu. Zde jsem se věnoval jevům jako je nehmotné šíření elektronů (Diracovy fermiony), kvantový Hallův jev a Kleinův paradox. Uvedl jsem, jak se dá měnit vodivost grafenu pomocí hradlového napětí a jak lze ovlivnit vodivost pomocí chemického dopování. Nakonec jsem se zabýval potenciálními aplikacemi grafenu v elektronice.

V experimentální části jsem se snažil změřit odpor listu oxidu grafenu. Tento vzorek byl připraven na VŠCHT v Praze pomocí Hofmannovy syntézy. Tento vzorek byl opratřen čtyřmi elektrodami pro provedení van der Pauwova měření. Abych ale mohl měření provést, musel jsem zkonstruovat proudový zdroj, který dokáže produkovat proud 0,1–1 mA. Tento zdroj jsem realizovali pomocí operačního zesilovače a postavili na nepájivém poli. Výsledky měření jsme provedli v programu Wolfram Mathematica 10.4.

Zjistili jsem, že vzorek má odpor 474,318 Ω , což by mohlo odpovídat realitě. Vzhledem k tomu, že vysokorozlišovací XPS potvrdila, že náš vzorek obsahoval 30% oxidických skupin, není tato hodnota odporu překvapivá. Oxidické skupiny přispívají ke koncentraci sp^3 funkcionalizace a ta výrazně snižuje vodivost. Čistý grafenový list by měl mít odpor limitně blížící se k nule. V následujících studiích bychom se chtěli zaměřit na vliv koncentrace sp^3 funkcionalizace na vodivost materiálu a jak případně měnit tuto koncentraci za dosažení vyšší vodivosti.

Seznam použitých zdrojů

- [1] TUČEK, Jiří, Kingsley Christian KEMP, Kwang Soo KIM a Radek ZBOŘIL. Iron-Oxide-Supported Nanocarbon in Lithium-Ion Batteries, Medical, Catalytic, and Environmental Applications. *ACS Nano*. 2014, 8(8), 7571-7612. DOI: 10.1021/nn501836x. ISSN 1936-0851. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn501836x>
- [2] GEORGAKILAS, Vasilios, Jason A. PERMAN, Jiri TUČEK a Radek ZBORIL. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chemical Reviews*. 2015, 115(11), 4744-4822. DOI: 10.1021/cr500304f. ISSN 0009-2665. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr500304f>
- [3] Diamond. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-04-25]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Diamond>
- [4] Diamant. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-05-08]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Diamant>
- [5] CARBON - THE WONDER ELEMENT. The Nano Age [online]. [cit. 2016-04-25]. Dostupné z: <http://thenanoage.com/carbon.htm>
- [6] Kovové komplexy pentahaptofullerenů. Blog a web o chemii, elektronice a programování [online]. [cit. 2016-04-25]. Dostupné z: <http://z-moravec.net/chemie/chemie-aktuality/kovove-komplexy-pentahaptofullerenu/>
- [7] GAO, Zhenghong, Chunyi ZHI, Yoshio BANDO, Dmitri GOLBERG a Takeshi SERIZAWA. Noncovalent Functionalization of Boron Nitride Nanotubes in Aqueous Media Opens Application Roads in Nanobiomedicine. *Nanobiomedicine* [online]. , 1- [cit. 2016-04-25]. DOI: 10.5772/60000. ISSN 1849-5435. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/journals/nanobiomedicine/noncovalent-functionalization-of-boron-nitride-nanotubes-in-aqueous-media-opens-application-roads-in>
- [8] NOVOSELOV, K. S., V. I. FAL KO, L. COLOMBO, P. R. GELLERT, M. G. SCHWAB a K. KIM. A roadmap for graphene. *Nature* [online]. 2012, 490(7419), 192-200 [cit. 2016-04-25]. DOI: 10.1038/nature11458. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nature11458>
- [9] CASTRO NETO, A. H., F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV a A. K. GEIM. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2009, 81(1), 109-162 [cit. 2016-04-25]. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109. ISSN 0034-6861. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [10] GEIM, Andre K. Nobel Lecture: Random walk to graphene. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2011, 83(3), 851-862 [cit. 2016-04-25]. DOI: 10.1103/RevModPhys.83.851. ISSN 0034-6861. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.851>
- [11] GEIM, A. K. a K. S. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007, 6(3), 183-191. DOI: 10.1038/nmat1849. ISSN 1476-1122. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat1849>
- [12] NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: Graphene. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2011, 83(3), 837-849 [cit. 2016-04-25]. DOI: 10.1103/RevModPhys.83.837. ISSN 0034-6861. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.837>
- [13] Grafen. Když se kvantová mechanika a relativita potkají při obyčejném tahu tužkou. (Czech) [Graphen. When quantum mechanics and relativity meet at ordinary carbon]. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, vol. 56 (2011), issue 4, pp. 265-275
- [14] NOVOSELOV, K S a A H CASTRO NETO. Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. *Physica Scripta* [online]. 2012, T146, 014006- [cit. 2016-04-26]. DOI: 10.1088/0031-8949/2012/T146/014006. ISSN 0031-8949. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1402-4896/2012/i=T146/a=014006?key=crossref.84bbbf9f6d839a96174e0e51ce44ee74>

- [15] Graphenea. Graphenea [online]. United States, Cambridge [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: <http://www.graphenea.com/pages/cvd-graphene#.Vx6U-zCLSum>
- [16] CASTRO NETO, A. H., F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV a A. K. GEIM. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2009, 81(1), 109-162 [cit. 2016-04-25]. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109. ISSN 0034-6861. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [17] GEIM, AK a P KIM. Carbon Wonderlands. *SCIENTIFIC AMERICAN* [online]. 2008, 298(4), 90-97 [cit. 2016-04-26].
- [18] SMRČKA, LUDVÍK. Nobelova cena za fyziku v roce 2010. Abicko [online]. 2011(1) [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: <http://abicko.avcr.cz/2011/01/06/nobelova-cena.html>
- [19] NOVOSELOV, K. S., Z. JIANG, Y. ZHANG, et al. Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. *Science* [online]. 2007, 315(5817), 1379-1379 [cit. 2016-04-26]. DOI: 10.1126/science.1137201. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1137201>
- [20] Graphene transistor could advance nanodevices. *Phys.org* [online]. 2010 [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: <http://phys.org/news/2010-05-graphene-transistor-advance-nanodevices.html>
- [21] GUO, Beidou, Liang FANG, Baohong ZHANG a Jian Ru GONG. Graphene Doping: A Review. *Insciences Journal* [online]. 2011, , 80-89 [cit. 2016-04-26]. DOI: 10.5640/insc.010280. ISSN 1664171x. Dostupné z: <http://journal.insciences.org/1664-171x-1-2-80/>
- [22] PINTO, Hugo a Alexander MARKEVICH. Electronic and electrochemical doping of graphene by surface adsorbates. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. 2014, 5, 1842-1848 [cit. 2016-04-26]. DOI: 10.3762/bjnano.5.195. ISSN 2190-4286. Dostupné z: <http://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/5/1/195>
- [23] HAN, Wei, Roland K. KAWAKAMI, Martin GMITRA a Jaroslav FABIAN. Graphene spintronics. *Nature Nanotechnology* [online]. 2014-10-6, 9(10), 794-807 [cit. 2016-04-26]. DOI: 10.1038/nnano.2014.214. ISSN 1748-3387. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2014.214>
- [24] MATSUMURA, Toru a Yuichi SATO. A Theoretical Study on Van Der Pauw Measurement Values of Inhomogeneous Compound Semiconductor Thin Films. *Journal of Modern Physics* [online]. 2010, 01(05), 340-347 [cit. 2016-04-26]. DOI: 10.4236/jmp.2010.15048. ISSN 2153-1196. Dostupné z: <http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/jmp.2010.15048>
- [25] VAN DER PAUW, Leo J. METHOD OF MEASURING SPECIFIC RESISTIVITY AND HALL EFFECT OF DISCS OF ARBITRARY SHAPE. *Philips Research Reports*. 1958, 334(13), 1-9.
- [26] Van der Pauw method. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2016 [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Pauw_method
- [27] VAN DER PAUW, J. A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *PHILIPS TECHNICAL REVIEW*. 1958, 59(8), 220-224.
- [28] POH, Hwee Ling, Petr ŠIMEK, Zdeněk SOFER a Martin PUMERA. Sulfur-Doped Graphene via Thermal Exfoliation of Graphite Oxide in H₂S, SO₂, or CS₂ Gas. *ACS Nano* [online]. 2013, 7(6), 5262-5272 [cit. 2016-04-28]. DOI: 10.1021/nn401296b. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn401296b>
- [29] Graphite oxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2016 [cit. 2016-04-28]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Graphite_oxide

Seznam použitých symbolů a zkratek

nm	nanometr
°C	stupeň Celsia
GPa	Giga Pascal
K	Kelvin
CQD	Uhlíková kvantová tečka
GQD	Grafenová kvantová tečka
SWCNT	Jednostěnná uhlíková nanotrubička
MWCNT	Vícestěnná uhlíková nanotrubička
CVD	Chemická depozice z plynné báze
CD	Uhlíková tečka
LPCVD	Chemická depozice z plynné báze za nízkého tlaku
UHVCVD	Chemická depozice z plynné báze za ultra nízkého tlaku
HOMO	Nejvýše obsazený molekulární orbital
LUMO	Nejnižše obsazený molekulární orbital
mA	miliampér
Ω	Ohm
FET	Polem ovládaný tranzistor
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie