

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Hospodaření s přírodními zdroji



Martin Mazanec

Podklady k sestavení magnetometru z uhlíkových nanotrubiček pro geologické účely

Prerequisites for building magnetometer out of carbon nanotubes for geological applications

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Günther Kletetschka, Ph.D.

Praha, 2014

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 2014

Podpis.....

Poděkování:

Rád bych touto cestou poděkoval svému školiteli RNDr. Günther Kletetschka, Ph.D. za možnost výběru atraktivního tématu, odborné vedení, přátelský přístup a přínosné rady. Dále děkuji Bc. Kamile Málkové za korekturu práce, rodičům a přítelkyni za pomoc a podporu.

ABSTRAKT

Tato práce je prvním krokem v dlouhodobém projektu s cílem sestavení magnetometru z uhlíkových nanotrubiček. Na začátku práce se věnuji úvodu do magnetizmu a jeho základní fyzikální charakteristice. Dále stručně popisuji magnetické pole Země, některé magnetické minerály a chování látek v magnetickém poli. To vše v geologických souvislostech. V druhé části se zaměřuji na měření magnetického pole, především pak na vybrané přístroje k tomu sloužící. Třetí celek pojednává o alotropech uhlíku – grafenových strukturách. Je v něm stručný přehled jejich vlastností, kapitola věnující se jejich výrobě a možnému využití. V diskuzi se snažím tyto části spojit s konkrétním účelem, což je využití uhlíkových nanotrubiček při měření magnetizmu hornin. Uvádím zjednodušený princip fungování diskutovaného přístroje, první kroky k jeho přípravě a úvodní měření.

ABSTRACT

This thesis is the first step in a long-term project with object to built magnetometer from carbon nanotubes. At the beginning of the thesis is introduction to magnetism and its basic physical characteristics, brief description of the Earth's magnetic field, some magnetic minerals and material behavior in a magnetic field. All this in a geological context. In the second part I focus on the measurement of the magnetic field, especially on some specific device. The third part deals with the allotrope of carbon – graphene structures. It offers a brief overview of their properties, one chapter about the production and possible use. In discussion I try to combine these parts with a specific purpose, which is the use of carbon nanotubes in measuring the rock magnetism. We present a simplified function principle of the discussed device, the first steps of construction and initial measurement.

Obsah

ÚVOD	1
1. ÚVOD DO MAGNETIZMU	2
1.1 Magnetické pole Země	2
1.1.1 Magnetické anomálie.....	4
1.1.2 Magnetické pole na zemském povrchu	5
1.2 Fyzikální popis magnetického pole	6
1.2.1 Magnetizace.....	6
1.2.2 Magnetický moment.....	7
1.2.3 Coulombův zákon.....	7
1.2.4 Magnetická permeabilita	8
1.2.5 Magnetická susceptibilita a dělení materiálů.....	8
Diamagnetické látky.....	8
Paramagnetické látky	8
Feromagnetické látky	9
1.2.6 Hysterezní smyčka.....	10
1.2.7 Magnetická anizotropie	11
1.2.8 Koercivita	11
1.2.9 Remanentní magnetizace.....	11
1.3 Magnetické minerály	12
1.3.1 Magnetit (Fe_3O_4).....	12
1.3.2 Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	12
1.3.3 Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	12
2. MĚŘENÍ MAGNETICKÝCH VLASTNOSTÍ MINERÁLŮ A HORNIN	14
2.1 Přístroje a měření.....	14
2.1.1 Atomové magnetometry	15
2.1.2 Magnetometr s ferosondou	15
2.1.3 Rotační magnetometr.....	16
2.1.4 Supravodivé magnetometry	16

SQUID.....	16
2.1.5 Hallova sonda	17
3. GRAFENOVÉ STRUKTURY	19
<i>Nanotechnologie</i>	19
3.1 Hybridizace uhlíku	19
3.1.1 Grafen.....	20
Vlastnosti.....	21
3.1.2 Nanotrubičky	21
Jednotěnné SWCNT	22
Vícetěnné MWCNT	24
Výroba CNT	24
<i>Obloukový výboj</i>	25
<i>Laserová ablace</i>	26
<i>Chemická depozice par</i>	27
<i>Úprava po výrobě</i>	28
Vlastnosti.....	28
<i>Mechanické vlastnosti</i>	28
<i>Tepelné vlastnosti</i>	29
<i>Fyzikální a chemické vlastnosti</i>	29
Praktické využití.....	29
<i>Elektronika</i>	30
<i>Medicína</i>	30
<i>Další využití</i>	30
DISKUZE.....	31
Další postup.....	35
ZÁVĚR.....	35
Literatura	36

ÚVOD

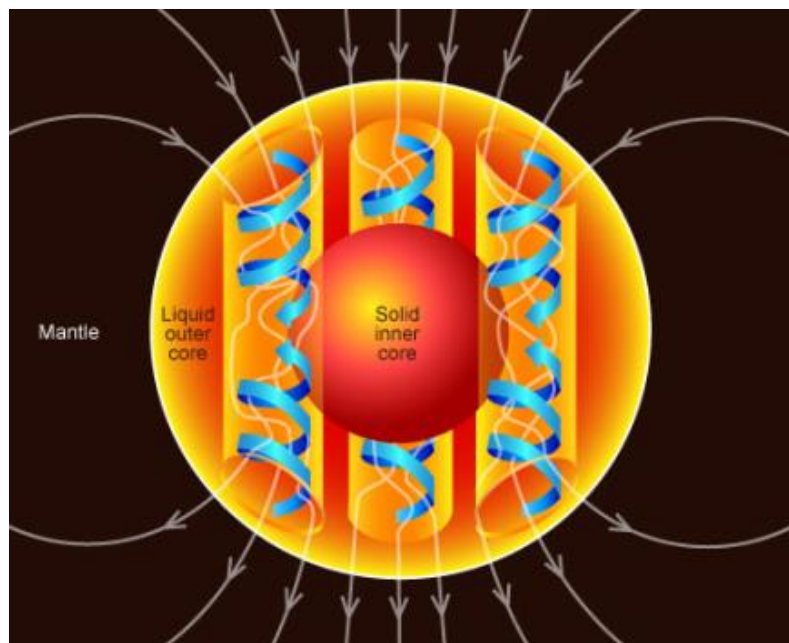
Magnetismus hornin a uhlíkové nanomateriály spolu možná na první pohled nesouvisí. Tato práce se však snaží být mezioborová a obě témata spojuje. Hlavní cíl dlouhodobého projektu je sestavení magnetometru z uhlíkatých nanotrubiček pro zpřesnění měření magnetických vlastností hornin a podrobnější geologickou interpretaci. Tato bakalářská práce má sloužit jako podkladový materiál. Skládá se z rešeršní části a diskuze. Rešerše je rozdělená na tři celky, které jsou pak kompilovány v diskuzi. První část pojednává o magnetizmu z geologického pohledu a má poskytnout obecný úvod do problematiky a shrnutí základních fyzikálních charakteristik. V další části jsou rozebírány magnetometry a jejich principy. Třetí část se zabývá grafenovými strukturami a její účel je přiblížení tématu, pochopení principu vzniku alotropů uhlíku a jejich vlastností. V diskuzi je nastíněno možné propojení těchto témat úvahou nad geologickou aplikací uhlíkových nanomateriálů pro sestavení magnetometru. Součástí diskuze je i zmínka o prvních provedených měření, které jsou pouze doplňkem této práce.

1. ÚVOD DO MAGNETIZMU

1.1 Magnetické pole Země

Na základě magnetických měření, prováděných na povrchu kontinentů i oceánů, vyplývá, že zemské magnetické pole lze v prvním přiblížení považovat za pole geocentrického dipólu. Významnou roli však hraje i vzájemné působení magnetického pole Země a proudu řídkého, bezsrážkového, plně ionizovaného plazmatu, pocházejícího ze sluneční koróny, známého jako sluneční vítr (Bochníček, 2004; Müller, 1985).

Hlavní složka magnetického pole Země, magnetický dipól, je generován pohyby elektricky vodivých hmot ve vnějším jádře. Tento proces, nazývaný geodynamo, je poháněn vnitřním tuhým jádrem Země, které rotuje přibližně o 0,2% rychleji než vrstvy nad ním. Nachází se v hloubce zhruba od 5150 km, je tvořeno převážně železem a niklem a teploty zde dosahují okolo 5700 K. Na rozhraní s vnějším jádrem, v hloubce okolo 5000 km, mají roztavené hmoty teplotu zhruba 3000 K a menší hustotu než chladnější materiál, klesající sem shora, z menších hloubek. Horké hmoty proto stoupají vzhůru a dochází k cyklickému proudění. Díky rotaci Země vznikají ve vnějším jádře šroubovice roztavené hmoty (obr. 1). Rotující sloupce roztaveného železa se chovají jako cívky elektromagnetu. Protékají jimi elektrické proudy a tím dochází ke vzniku magnetického pole. Díky rotaci Země jsou účinky jednotlivých rotujících spirálových sloupů usměrněny a výsledkem je geomagnetické pole Země s dominantním dipólovým charakterem.

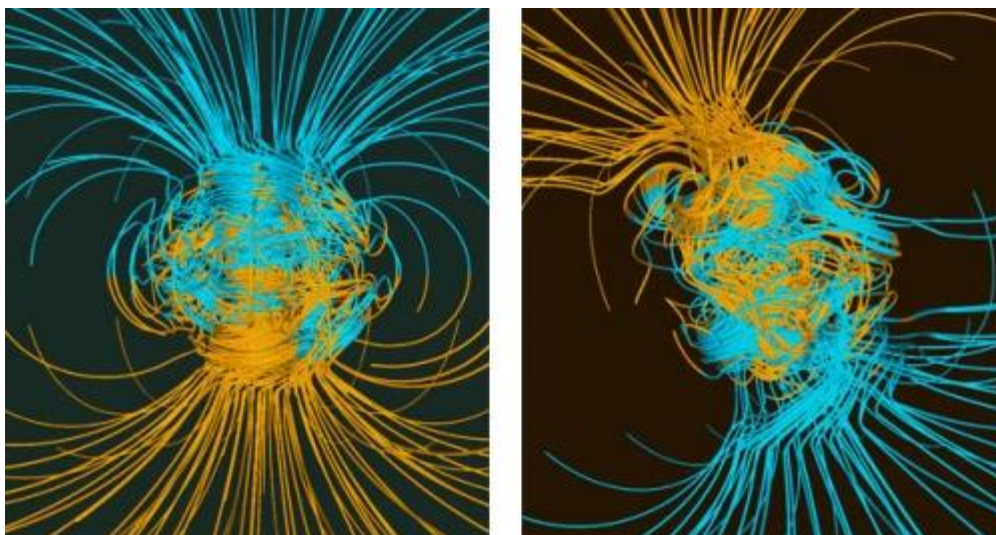


Obrázek 1. Konvekce spirálovitých roztavených hmot v jádře Země (podle Bloxhama a Gubbinse, 1989)

Magnetické pole zemského dipólu, symbolizované siločárami, vystupuje nad povrch Země. Místa, kde siločáry svírají s povrchem Země pravý úhel, se nazývají magnetické póly a místa, kde jsou siločáry s povrchem Země rovnoběžné, tvoří magnetický rovník. Magnetický jižní pól je na severu a osa dipólu

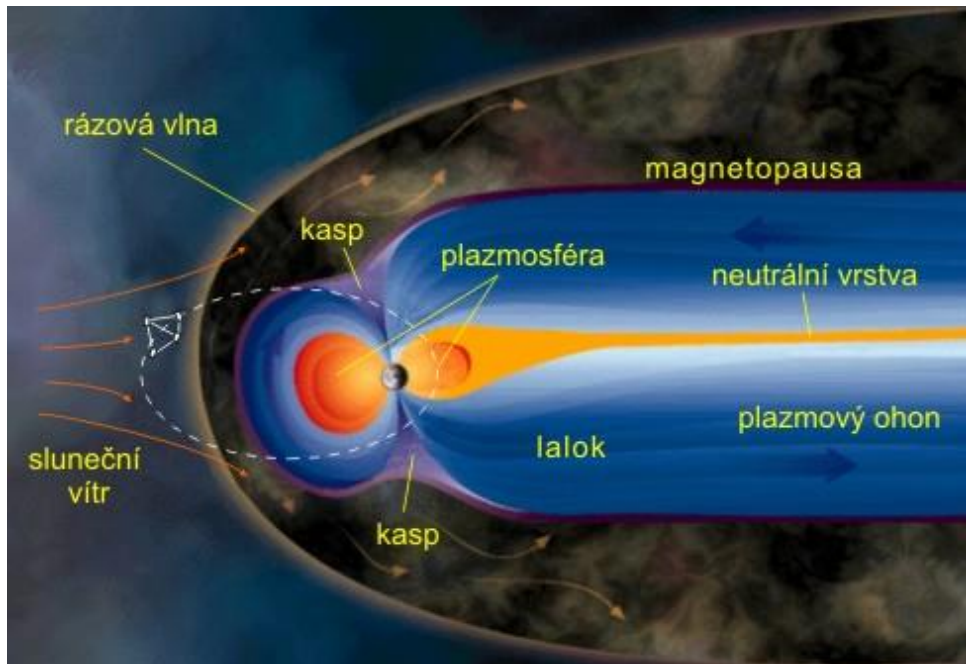
svírá s osou zemské rotace úhel přibližně $11,4^\circ$. Intenzita magnetického pole na rovníku je 31mT (např. Jupiter 14x více) a magnetický moment dipólu je zhruba $8 \times 10^{22} \text{ Am}^2$. Zvláštností magnetického pole Země je sekulární variace, což je stálý a pomalý posun magnetických pólů po přibližně kruhových drahách kolem geografických pólů (Müller, 1985; Lowrie, 2007)

Z magnetických záznamů v horninách vyplývá, že orientace pólů se v minulosti často měnila. Vzhledem k tomu, že hmoty stoupající po spirále směrem vzhůru chladnou, dochází k zvětšování jejich hustoty a tím i jejich hmotnosti. Hmoty tak klesají zpět do větších hloubek a mění směr rotace spirály. Takto dochází ke vzniku magnetického pole opačného směru, než při výstupu hornin. Vznikají tak často podmínky pro přepólování magnetických pólů, avšak k tomuto jevu dochází v průměru jednou za 250 tisíc let. Poslední přepólování bylo před 780 tisíci lety. Během tohoto procesu zeslábní intenzita magnetického pole až na 10% a Země má několik magnetických pólů (Mareš, 1990; Lowrie, 2007). Počítačovou simulaci magnetického pole a přepólování (obr. 2) vytvořili američtí vědci Gary Glatzmaier a Paul Roberts (viz. *Glatzmaier, 1997*).



Obázek. 2: Glatzmaierova a Robertsova počítačová simulace geodynamika. Vlevo současná podoba magnetického pole, vpravo modelová situace během přepólování zemského dipólu (Glatzmaier, 1997).

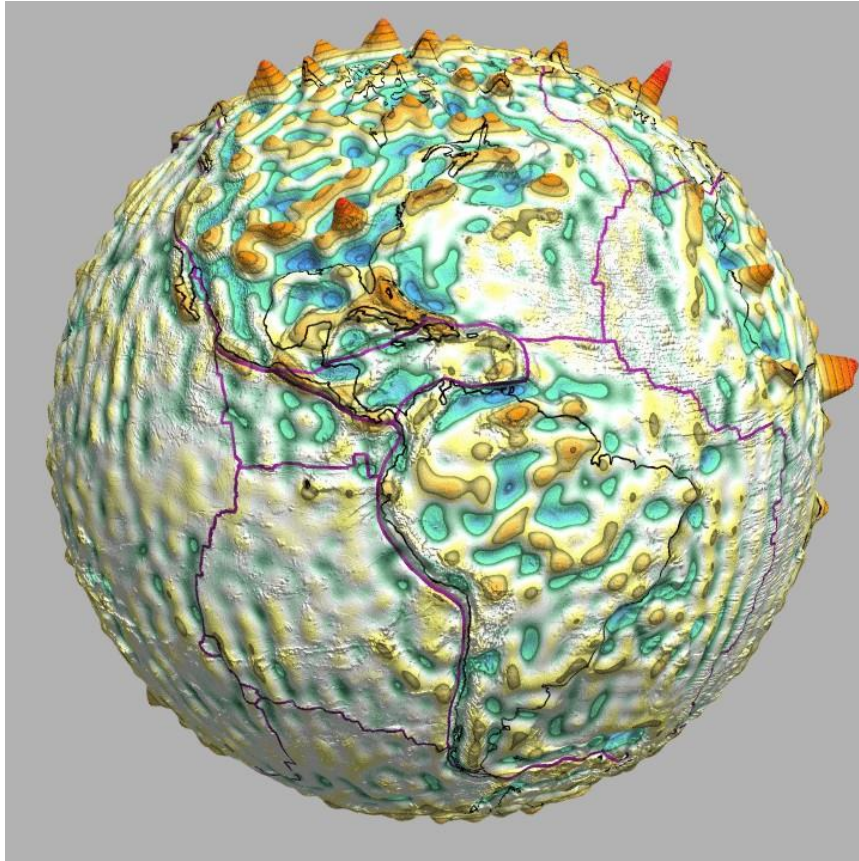
Magnetický dipól interaguje s meziplanetárním magnetickým polem a slunečním větrem a v průběhu dne se mění v rozsahu desítek kilometrů. Ve větší vzdálenosti od povrchu Země je magnetické pole touto interakcí deformováno a na denní straně Země (přivracené ke Slunci) se tímto vytvoří čelní rázová vlna, na noční straně naopak dlouhý protáhlý magnetický ohon. Nabité částice přicházející od Slunce obtékají rázovou vlnu a část z nich vniká do atmosféry oblastmi polárních kaspů (neboli cípů). V období zvýšené sluneční aktivity může dojít k uvolnění oblaku plazmatu, který interaguje s magnetosférou Země, vzniká tzv. magnetická bouře (Kaizr, 2004; Lowrie, 2007).



Obrázek 3. Magnetosféra Země jako výsledek interakce dipólového pole se slunečním větrem (Kaizr, 2004)

1.1.1 Magnetické anomálie

Skutečné magnetické pole Země má vedle hlavního dipólového pole, které tvoří zhruba 90% geomagnetického pole, ještě další komponenty nedipólového charakteru. Jedná o zbytkové nedipólové pole, které tvoří především 6 kontinentálních (terestrických) anomálií. Tři z nich jsou kladné (asijská, antarktická a americká) a tři záporné (australská, africká, islandská). Tyto anomálie zasahují plochy až do velikosti 7000 km a dosahují hodnot 7 až 17 μT . Kontinentální anomálie lze vyjádřit jako pole (minimálně) šesti radiálně uspořádaných dipólů či proudových smyček, rozmístěných v hloubce okolo 3000 km. Další složkou geomagnetického pole jsou regionální či lokální anomálie, vyvolané geologickými objekty a horninami s výrazně odlišnou magnetizací oproti okolí (např. rudní žíly či žilné intruze u lokálních). Dosahují rozměrů jednotky (lokální) až stovky (regionální) kilometrů. Mezi takové patří např. anomálie Kiruna ve Švédsku nebo Kurská anomálie v Rusku. Měření geomagnetického pole se dnes provádí pomocí družic - např. v rámci programu CHAMP MF5 (obr. 4). Anomálie o rozměrech 700 až 3500 km se nevyskytují nejspíš proto, že v hloubkách zhruba od 40 km do 2900 km nejsou žádné magnetické zdroje (Maus, 2006; Mareš, 1990; Müller, 1985; Krs, 1969).

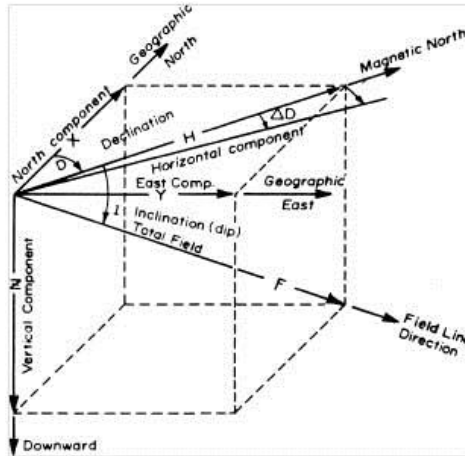


Obrázek 4. Model magnetických anomálií na základě dat z družic CHAMP MF5 (Maus, 2006)

1.1.2 Magnetické pole na zemském povrchu

V bodě na zemském povrchu je geomagnetické pole popsáno tzv. geomagnetickými elementy (obr. 5). Mezi ně patří velikost vektoru, jeho 3 kartézské složky a dva úhly, určující jeho směr. Vektor magnetické intenzity značený F (jindy H) se skládá z horizontální složky H a vertikální Z . D značí magnetickou deklinaci, která je definována jako úhel mezi směrem ke geografickému severu a horizontální komponentou, měřenou po směru hodinových ručiček. Úhel mezi vektorem F a jeho horizontálním průmětem H je magnetická inklinace I . Deklinace i inklinace se měří ve stupních. Horizontální složka se nadále rozkládá na severní složku X a východní Y . Směrem k severu je X kladná, Y je kladná k východu. Složka Z je kladná, míří-li dolů (Campbell, 2003).

Průběh geomagnetického pole se na zemském povrchu popisuje izočárami. Křivky spojující místa o stejné deklinaci se nazývají izogony, křivky spojující místa o stejné inklinaci se nazývají izokliny. Nulová inklinace je na magnetickém rovníku. Protože se elementy s časem mění, musí být magnetické mapy vztaheny k určitému okamžiku. Většinou jím bývá střed nebo konec roku. Takový okamžik se nazývá epochou (Parkinson, 1983; Müller, 1985).



Obrázek 5. Elementy geomagnetického pole v bodě nad zemským povrchem: F – Celková intenzita vektoru magnetického pole, H – Horizontální složka vektoru magnetického pole, Z – Vertikální složka vektoru magnetického pole, X – složka vektoru ve směru k severu, Y – Složka vektoru ve směru k východu, D – Magnetická deklinace, I – magnetická inklinace (Campbell, 2003)

1.2 Fyzikální popis magnetického pole

Magnetické pole je jedna z forem hmoty charakterizovaná silovým působením na pohybující se elektrické náboje, vodiče protékané elektrickým proudem, případně na permanentní magnety. Vznikají pohybem elektrických nábojů a časovou změnou elektrického pole. V případě permanentního magnetu jakožto zdroje magnetického pole je také vytvořeno posuvem elektrických nábojů, a to elektronů v atomech. K popisu magnetického pole se používá dvou vektorových veličin, magnetické indukce B , jež ho charakterizuje z hlediska silových a indukčních účinků, a intenzity magnetického pole H , vyjadřující souvislost mezi elektrickým proudem a jím vytvořeným magnetickým polem. Vztah mezi těmito dvěma veličinami je dán rovnicí

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H} \quad [\text{T}] \quad (1.1)$$

$$\mathbf{H} = -\text{grad}W \left[\frac{\text{A}}{\text{m}} \right] \quad (1.2)$$

kde W je gradient magnetického potenciálu (Parkinson, 1983).

1.2.1 Magnetizace

Předchozí vztah (1.2) se dá napsat i za pomoci vektoru magnetizace M

$$\mathbf{M} = \kappa\mathbf{H} \quad \left[\frac{\text{A}}{\text{m}} \right] \quad (1.3)$$

κ vyjadřuje susceptibilitu (viz 1.2.5). Vektor magnetizace M popisuje schopnost látky (horniny) vytvářet si ve vnějším magnetickém poli sekundární magnetické pole. Závisí na vlastnostech primárního působícího pole, vlastnostech látky nebo prostředí. U látek s malou magnetizací hovoříme o tzv. *indukované* magnetizaci. Dále lze dělit magnetizaci na *spontánní* neboli samovolnou a *remanentní* či zbytkovou (viz kapitola 1.2.9). Součet těchto dvou parametrů nám dá *celkovou* magnetizaci látky. U horninového magnetizmu se používá tzv. *Königsbergův koeficient* Q , který

vyjadřuje, kolikrát větším podílem přispívá přirozená remanentní magnetizace M_n k celkové magnetizaci ve vztahu k indukované magnetizaci M_i

$$Q = \frac{M_n}{M_i} \quad (1.4)$$

Magnetizaci je možné definovat jako vektorový součet magnetických momentů m_i všech přítomných atomů dělený objemem materiálu V (Lowrie, 2007)

$$\mathbf{M} = \sum \frac{m_i}{V} \quad \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right] \quad (1.5)$$

1.2.2 Magnetický moment

Magnetický stav materiálu má atomový původ a ten je charakterizován magnetickým momentem μ . Je složen ze tří příspěvků

- orbitální pohyb elektronů po dráze kolem jádra atomu
- spin elektronů
- vnější magnetické pole ovlivňující pohyb elektronů kolem jádra

Jedná se o vektorovou veličinu, jejíž velikost se rovná podílu maximálního momentu dvojice sil (točivého momentu) působícího v homogenním magnetickém poli na objekt s magnetickým momentem a magnetické indukce nebo intenzity tohoto pole. Pokud je atom vystavený vnějšímu magnetickému poli o magnetické indukci B , jehož směr se neshoduje se směrem magnetického momentu, magnetický moment se přikloní k směru vnějšího pole, s nímž bude svírat úhel θ . Jelikož je magnetický moment určen i orbitálním momentem, přítomnost magnetického pole způsobí, že směr magnetického momentu začne rotovat kolem směru magnetického pole (Lowrie, 2007).

1.2.3 Coulombův zákon

Coulombovými experimenty v roce 1785 bylo zjištěno, že síla mezi konci dlouhých tenkých magnetů je nepřímo úměrná druhé mocnině jejich vzdálenosti. Gauss rozšířil Coulombovo pozorování a připsal síly přitahování a odpuzování fiktivním magnetickým nábojům či pólům. Celý vztah můžeme zapsat rovnicí:

$$\mathbf{F}_{(r)} = \mathbf{K} \frac{p_1 p_2}{r^2} \quad (1.6)$$

neboli magnetické póly se přitahují, nebo odtahují magnetickou silou, která je přímo úměrná jejich magnetickým tokům p_1 , p_2 a zároveň nepřímo úměrná jejich vzdálenosti r . Konstanta úměrnosti, značená K , je dána vztahem:

$$\mathbf{K} = -\frac{1}{4\pi\mu_0} \quad [\text{NA}^{-2}] \quad (1.7)$$

kde μ_0 je permeabilita vakua, (Dunlop 1997).

1.2.4 Magnetická permeabilita

Magnetická permeabilita μ je míra schopnosti materiálu nebo prostředí zprostředkovat magnetický tok. Definuje se jako koeficient úměrnosti mezi magnetickou indukcí B a intenzitou magnetického pole H . Absolutní permeabilita vakua je $4\pi 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$ (Lowrie, 2007).

$$\mu = \frac{B}{H} \quad [\text{NA}^{-2}] \quad (1.8)$$

Podíl magnetické permeability μ a permeability vakua μ_0 se označuje relativní permeabilita μ_r . Je to bezrozměrná veličina a vyjadřuje, kolikrát je dané prostředí prostupnější pro magnetické pole, než vakuum (Lowrie, 2007)

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (1.9)$$

1.2.5 Magnetická susceptibilita a dělení materiálů

V geologických vědách je magnetická susceptibilita κ závislá na druhu a množství magneticky aktivních minerálů, od velikosti zrn po jejich rozptýlení v hornině, i na dalších faktorech. κ je bezrozměrná veličina a vyjadřuje schopnost látky se namagnetovat ve slabém magnetickém poli. Většinou se měří v jednotkách SI okolo 10^{-6} . Vyjádřit se dá například vztahem (1.3). Ekvivalentem je *objemová* susceptibilita χ , kde ρ je hustota (Gruntorád, 1985).

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho} \quad \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right] \quad (1.10)$$

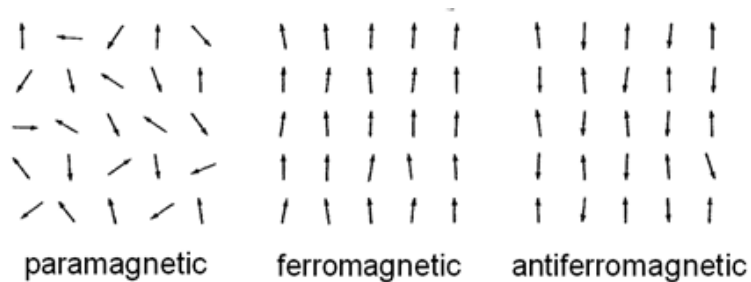
Podle magnetického chování na základě susceptibility dělíme látky (horniny) do tří skupin: *diamagnetické, paramagnetické a feromagnetické*.

Diamagnetické látky

Na atomární úrovni se magnetické spinové a orbitální momenty elektronů navzájem kompenzují, takže při nepřítomnosti vnějšího magnetického pole mají nulový magnetický moment. Elektromagnetickou indukcí vyvolanou vnějším magnetickým polem vzniká výsledný magnetický moment působící proti vnějšímu poli. Magnetizace je proto opačného směru než vnější pole. Susceptibilita je záporná a má velmi malou hodnotu. Do této skupiny patří například grafit, halit, sádrovec, diamant, křemen, živec, galenit (Parkinson, 1983).

Paramagnetické látky

Částice těchto látek mají nevykompenzované magnetické spinové a orbitální momenty, takže se jeví jako magnetické. Jednotlivé magnetické momenty částic mají však různé směry a jejich účinky se navzájem ruší. Teprve působením vnějšího magnetického pole se jednotlivé momenty částic stáčí do jeho směru a látka tak vykazuje určitou magnetizaci (obr. 6.). Přestane-li působit vnější pole, magnetizace zmizí. Susceptibilita paramagnetické látky je konstanta s nízkou kladnou hodnotou. Mezi tyto látky patří většina horninotvorných minerálů (Lowrie, 2007; Mareš, 1990).



Obrázek 6. Uspořádání magnetických momentů v krystalové mřížce paramagnetických, ferromagnetických a antiferromagnetických látek (statnice.janbok.cz)

Feromagnetické látky

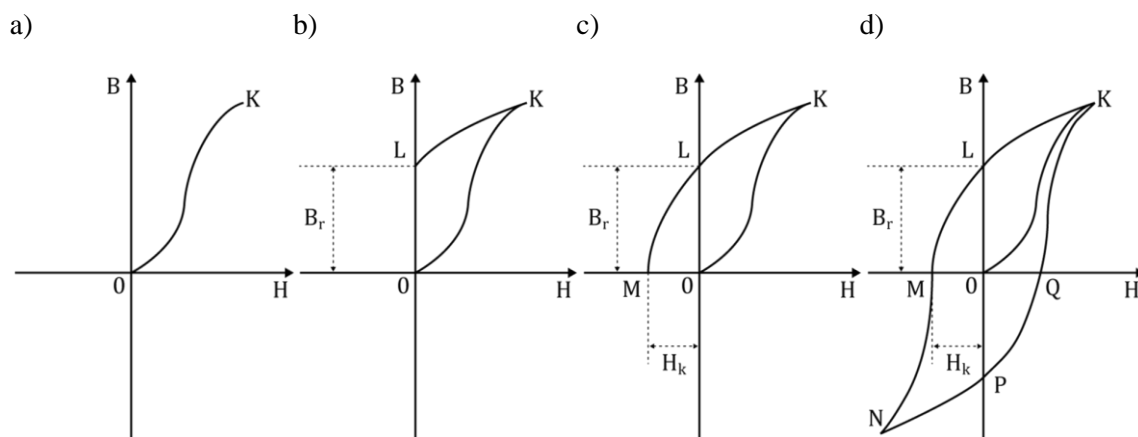
Tyto látky mají částice se silným magnetickým momentem. Částice jsou paralelně orientovány a tvoří tzv. *domény*, což jsou teoretické oblasti, v nichž jsou magnetické dipóly shodně orientovány. Každá doména představuje elementární magnet trvale zmagnetizovaný do stavu nasycení. Několik sousedních domén tvoří spolu uzavřený magnetický obvod. V nemagnetickém stavu nejeví těleso navenek žádný magnetický moment. Při působení vnějšího magnetického pole budou domény nejvýhodněji orientované ke směru pole zvětšovat svůj objem na úkor ostatních. Zesilováním vnějšího pole se budou hranice domén tak dlouho posouvat, až jednotlivé krystaly feromagnetika budou tvořit vždy jednu doménu. Směry magnetické polarizace přitom souhlasí se směry snadné magnetizace vzhledem k osám krystalu. Bude-li se vnější pole dále zvětšovat, vektory magnetizace jednotlivých domén se budou stáčet do jednoho směru, až se dosáhne stavu nasycení a všechny domény jsou polarizovány zcela shodně se směrem vnějšího pole. Dosáhne-li magnetizace hodnoty nasycení, při dalším zvětšování intenzity magnetického pole se bude feromagnetická látka chovat jako paramagnetická. V polykrystalickém materiálu a monokrystalech s porušenou krystalickou mřížkou dochází k tzv. hysterezi. Poruchy krystalové mřížky brání posouvání stěn domén při změnách magnetizace. Proto při zániku vnějšího magnetického pole se u těchto látek nezmenší získaná magnetizace na nulovou hodnotu, ale zůstává remanentní (zbytková) magnetizace. Při překročení tzv. *Curieovy teploty*, což je teplota fázového přechodu, kdy mizí spontánní magnetizace, zaniká krystalická struktura a látka se stává paramagnetickou s neuspořádanými směry magnetických momentů jednotlivých částic. Jednotlivé minerály mají své hodnoty Curieovy teploty, které jsou rozdílné. Magnetická susceptibilita je vysoká. Mezi zástupce patří např. železo, magnetit, hematit, pyrrhotin (Lowrie, 2007; Mareš, 1990).

Do stejné kategorie jako feromagnetika patří i antiferomagnetika a ferrimagnetika. Rovněž u těchto látek mají jednotlivé částice silný magnetický moment. *Antiferomagnetika* se vyznačují tím, že v jejich krystalové mřížce existují dva systémy magnetických momentů částic, které jsou stejně velké a antiparalelně uspořádané. Jejich účinek navenek se ruší. Jestliže v krystalové mřížce antiferomagnetika existuje systematický defekt, výsledná magnetizace může být vysoká. Např. u pyrrhotinu rozdělení magnetických momentů v mřížce má antiferomagnetický charakter. *Ferrimagnetické* látky mají

magnetický moment atomů na různých podmřížkách v protikladu jako antiferromagnetka, ale protikladné momenty jsou nerovné a spontánní magnetizace zůstává. Tato situace nastane, když jsou podmřížky složeny z různých materiálů nebo iontů. Mezi ferrimagnetické látky patří především oxidy a sulfidy železa, například magnetit, titanomagnetit, maghemit a pyrrhotin. Typickým představitelem antiferomagnetik je hematit (Dunlop 1997, Lowrie 2007, Mareš, 1990).

1.2.6 Hysterezní smyčka

Hysterezní smyčka (obr. 7.) magnetického materiálu vykresluje závislost magnetické indukce na plynulých změnách intenzity magnetického pole. Zvyšováním magnetické intenzity dosáhne magnetická indukce bodu *nasycení* K (obr. 7. a)). Magnetické domény se postupně uspořádávají tak, aby měly souhlasnou orientaci. Za bodem K se již nebude projevovat vliv ferromagnetického jádra. Při opětovném snížení intenzity na nulovou hodnotu se indukce vrátí na hodnotu B_r (remanentní magnetická indukce, obr. 7. b)), z čehož vyplývá, že magnetické děje ve ferromagnetických látkách jsou nevratné. Magnetické domény mají tendenci setrvávat v souhlasném uspořádání. Při obrácení směru vektoru intenzity magnetického pole se bude zvětšováním intenzity zmenšovat velikost B (obr. 7. c), část křivky LM). Dosáhne-li velikost intenzity magnetického pole hodnoty H_k – *koercivní intenzita*, klesne velikost magnetické indukce v látce na nulu (bod M). Při dalším zvětšování intenzity magnetického pole se vzorek magnetuje opačně až do nasycení (bod N). Dalším zmenšováním intenzity magnetického pole a obrácením směru působení po dosažení nuly dojdeme do bodu K (obrázek 7. d), část křivky NPQK).



Obrázek 7. a) – c) vývoj hystereze, d) hysterezní smyčka

Tím je jeden magnetizační cyklus uzavřen a výsledná křivka se nazývá *hysterezní smyčka*, jedná se o důležitou charakteristiku ferromagnetických látek. Z plochy můžeme odhadnout i tzv. *hysterezní ztráty*, příčina zahřívání a tím i ztráty energie u ferromagnetických látek při střídavém magnetování. Hysterezní ztráty jsou přímo úměrné obsahu plochy ohraničené hysterezní smyčkou. Podle tvaru křivky dělíme látky na *magneticky tvrdé*, které mají širokou hysterezní smyčku a jsou odolnější vůči zmagnetování. Po zmaření vnějšího pole se chovají jako permanentní magnet. Druhou skupinou jsou

magneticky měkké materiály, mající úzkou hysterezní smyčku. Lze je snadno zmagnetovat a bez působení vnějšího pole jejich vlastní zaniká (Parkinson, 1983; Stacey, 1974).

1.2.7 Magnetická anizotropie

Anizotropie je vlastnost označující směrovou závislost. Magnetizmus kovů je dán silou magnetického momentu v souvislosti s atomy a ionty a vzájemnými vzdálenostmi. Zde symetrie mřížky hraje důležitou roli, a tak jsou magnetické vlastnosti většiny feromagnetických materiálů závislé na směru (Lowrie, 2007).

1.2.8 Koercivita

Koercivita H_c je intenzita magnetického pole, která působí proti směru spontánní magnetizace, až dosáhne celkové nulové indukce v materiálu. Parametr H_c udávaný v Am^{-1} je mírou odolnosti magnetu proti odsmagnetování, (Dunlop, 1997).

1.2.9 Remanentní magnetizace

Remanentní magnetizace vzniká působením magnetického pole na horninu v okamžiku jejího vzniku a v průběhu její existence. Tento fakt je důležitý v paleomagnetismu, kdy lze zjistit orientaci magnetického pole, které působilo v době namagnetování horniny. Kvalita záznamu však výrazně závisí na tom, zda je hornina magneticky izotropní či anizotropní. Existuje několik druhů remanentní magnetizace. Ke vzniku kteréhokoliv z druhů remanentní magnetizace bylo třeba spolupůsobení zemského magnetického pole. (Campbell, 2003; Mareš, 1990).

Přirozená remanentní magnetizace (NRM) je vektorovým součtem několika vektorů remanentní magnetizace, odlišných svým vznikem i stabilitou, existující nezávisle na sobě a měnících se podle nestejných zákonů. Skládá se z primární, sekundární a viskózní složky. Primární složka NRM se dělí na *termoremanentní*, *chemoremanentní* a *detritickou* remanentní magnetizaci (Schnabl, 2010; Mareš, 1990).

Mezi další druhy remanentní magnetizace patří např. *termoremanentní*, která zaznamenává směr zemského magnetického pole v době tuhnutí horniny. *Detritická* remanence uchovává orientaci pole v době usazování feromagnetických minerálů. CRM (*chemoremanentní* magnetizace) nastává většinou při alteraci magnetických minerálů. Dále existuje například *izotermální* remanentní magnetizace (IRM), vznikající v důsledku krátkodobého působení permanentního magnetického pole na feromagnetické minerály přítomné v hornině při konstantní teplotě a tlaku. Viskózní remanentní magnetizace (VRM), vzniká dlouhodobým působením pole a směrem je blízká současnému geomagnetickému poli (Lowrie, 2007; Mareš, 1990; Schnabl, 2010).

1.3 Magnetické minerály

Magnetické vlastnosti hornin jsou určeny především podílem nejsilnějších magnetických minerálů, tedy *ferrimagnetických* popřípadě *feromagnetických*. Jde převážně o rudní minerály, které jsou v horninách většinou vedlejšími nebo akcesorickými složkami. I toto nepatrné množství stačí, aby se většina hornin chovala jako celek ferrimagneticky. Nejvýznamnější terestrické minerály jsou oxidy železa a titanu. Jejich složení je nejlépe prezentováno na $Ti^{4+} - Fe^{2+} - Fe^{3+}$ trojúhelníkovém diagramu (obr. 8.). Pro nastínění uvádím pouze výběr třech nejvýznamnějších (O'Reilly, 1989).

1.3.1 Magnetit (Fe_3O_4)

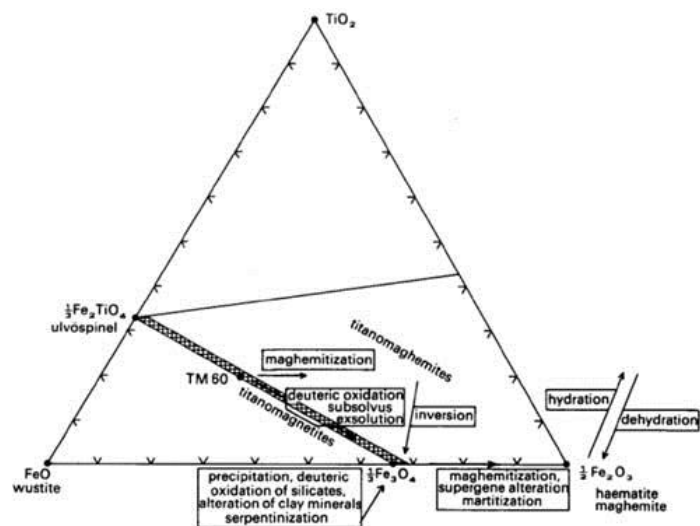
Ferrimagnetický černý, polokovově lesklý minerál, který krystalizuje v kubické soustavě. Je opticky izotropní, ale magneticky anizotropní. Bývá běžnou složkou magmatických hornin. Jejich zvětráním a následným transportem se dostává do sedimentů a metamorfítů. Curieova teplota chemicky čistého minerálu je 578°C. Přeměnou vzniká např. hematit. Často do magnetitové mřížky vstupuje titan a vzniká izomorfní řada magnetit-ulvöspinel s přechodným členem zvaným titanomagnetit. Některé magnetity se vyznačují přebytkem Fe_2O_3 nad teoretickou hodnotu a představují přechod k maghemitu (Evans, 2003; Mareš, 1990).

1.3.2 Maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$)

Minerál vznikající supergenní přeměnou magnetitu nebo jiných Fe-oxidů. Je ferrimagnetický, jeho složení je totožné s hematitem, ale má jinou krystalovou strukturu a tedy i jiné magnetické vlastnosti. Krystalizuje v kubické soustavě a je v podstatě plně oxidovanou formou magnetitu. Přibližná Curieova teplota je u maghemitu kolem 645°C. Minerál je metastabilní a za vyšších teplot přechází nevratně v hematit. Tento proces byl zaznamenán za teplot v rozmezí od 250°C do 900°C a závisí zřejmě především stupni oxidace, velikosti zrna a přítomnosti nečistot (Dunlop, 1997; O'Reilly, 1989).

1.3.3 Hematit ($\alpha-Fe_2O_3$)

Antiferomagnetický černý až temně červený, polokovově lesklý minerál. Díky vyšší teplotě Curieova přechodu je teplotně stabilnější než magnetit i přesto, že je magneticky výrazně slabší. V jeho mřížce může titan substituovat železo a tvořit tak řadu hematit-ilmenit, jejímž přechodným členem je titanohematit. Bývá hojný v sedimentech. V supergenních podmínkách přechází v geotit, limonit, siderit a při teplotě 1390°C v magnetit (Evans, 2003; Mareš, 1991)



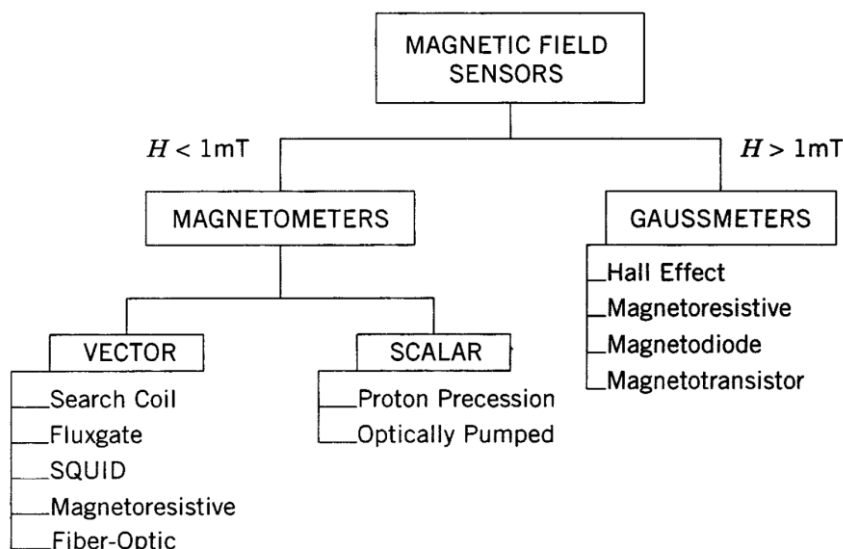
Obrázek 8. Trojúhelníkový diagram fázového přechodu $FeO - TiO_2 - Fe_2O_3$. (O'Reilly, 1989)

2. MĚŘENÍ MAGNETICKÝCH VLASTNOSTÍ MINERÁLŮ A HORNIN

Magnetismus hornin nám může prozradit celou řadu informací o geologické situaci, vývoji a historii, ať už samotné horniny, nebo celé lokality či regionu. Zatímco paleomagnetismus se zabývá vyšetřováním a analýzou remanentní magnetizace uložené v horninách a sedimentech jako funkce podmínek jejich vzniku a geologického času, magnetismus hornin vyšetřuje magnetické vlastnosti nositelů remanentního záznamu. (Kapička, 2004).

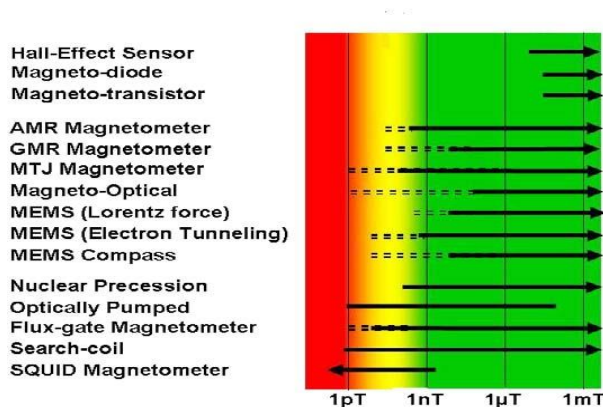
2.1 Přístroje a měření

Přístroje pro měření magnetického pole lze rozčlenit do více skupin. Například dle měřitelného rozsahu intenzity pole se mohou dělit na *gaussmetry* a *magnetometry* (viz obr. 9.), avšak toto názvosloví není závazné.



Obrázek 9. Dělení magnetických senzorů na základě měřitelného rozsahu. Základní dělení je na magnetometry, měřící nízké pole $<1\text{mT}$ a gaussmetry pro vysoké pole $>1\text{mT}$ (Macintyre, 1999).

Nezákladnější dělení magnetometrů je podle magnetického senzoru. *Vektorové* magnetometry měří vektorové složky magnetického pole a *skalární* magnetometry měří velikost magnetického pole. Dále můžeme magnetometry dělit například na stacionární, které jsou fixovány na určité pozici a během měření nedochází k jejich pohybu a přenosné, které slouží k měření přímo v terénu. Jednotlivé přístroje dosahují různých citlivostí (obr. 10.). V této rešerši se zaměřím pouze na ty nejpoužívanější a některé vybrané a stručně nastíním jejich základní princip (Edelstein, 2007).



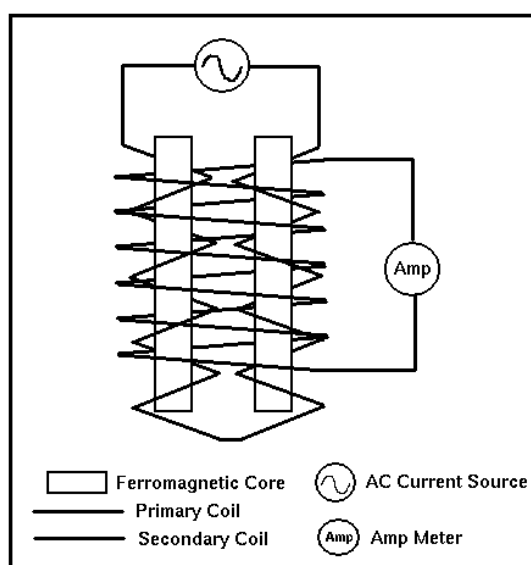
Obrázek 10. Odhad citlivosti (v T) různých magnetických senzorů. (podle Edelstein, 2007)

2.1.1 Atomové magnetometry

Atomové magnetometry se dělí na dva druhy: *rubidiový* a *cesiový*. Jsou založeny na principu optického čerpání. Tyto magnetometry mají citlivost až 0,01 nT. Tu ovšem nelze při běžném pozemním měření využít, uplatňuje se však v gradientové úpravě při měření gradientů pole.

2.1.2 Magnetometr s ferosondou

Základní princip ferromagnetické sondy (fluxgate) spočívá v tom, že střídavý proud nasycuje jádro cívky identicky pro kladné i záporné hodnoty. V případě, že je fluxgate sonda v prostoru, kde se nachází konstantní magnetické pole, je celkové pole rovno součtu externího pole s polem generovaným budící cívkou. Vzniklé pole je nesymetrické, protože je k němu přidána stejnosměrná složka. Saturace magnetického jádra tak bude na jedné straně větší a na druhé menší. Indukované napětí bude také nesymetrické na rozdíl od případu bez externího pole. V přítomnosti stejnosměrného externího pole se bude do snímací cívky indukovat napětí o frekvenci $2f$ (a dalších sudých harmonických frekvencí), (Boyd, 2003).



Obrázek 11. Návrh fluxgate magnetometru pro směrové měření. Ferromagnetické jádro je omotané primární a sekundární cívkou, do kterých je pouštěn AC proud. Celý okruh je napojen na ampér metr (podle Boyda, 2003)

2.1.3 Rotační magnetometr

Magnetometr sloužící k relativně přesnému laboratornímu měření směru a velikosti remanentní magnetizace horninových vzorků. Ty musejí být upraveny do předepsaného tvaru (krychle nebo válec). Rotující vzorek s nenulovou NRM vytváří časově proměnné magnetické pole, které indukuje v přilehlé snímací cívice střídavé napětí. Jeho amplituda a fáze jsou funkcí velikosti a orientace vektoru NRM. Měří se pomocí referenčního napětí, které indukuje v jiné snímací cívice magnet upevněný na téže rotační ose jako vzorek. Orientace referenčního magnetu je definována vždy vzhledem k systému os (x, y, z) vyznačenému na vzorku. Jedním měřením se zjistí velikost a směr složky M_n kolmé k určité ose rotace. K určení celkového vektoru M_n je třeba měřit nejméně ve dvou odlišných polohách, pokaždé kolem jiné osy. České rotační magnetometry JR mají citlivost v řádech 10^{-6} Am^{-1} (Mareš, 1990).

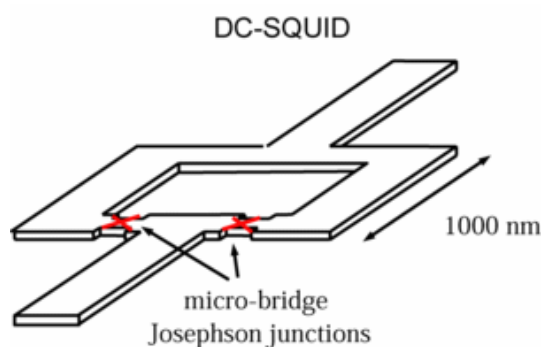
2.1.4 Supravodivé magnetometry

Supravodivý materiál nevykazuje žádný měřitelný odpor průchodu elektrického proudu. Při přechodu do supravodivého stavu vytlačí vodič ze sebe všechno magnetické pole a zůstává dokonalým diamagnetikem. Dochází k tomu při nejnižších teplotách – okolo absolutní nuly ($-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$). Supravodivost se vysvětluje formováním elektronů do párů tak, že dva elektrony v každém páru mají opačný spin a hybnost (*Cooperův pár*). Při dostatečně nízké teplotě jsou vibrace krystalové mřížky tak slabé, že nenaruší *Cooperovo páry* a ty se mohou volně pohybovat. Ve vyšších teplotách jsou tyto páry rozloženy a dochází k rezistenci (Edlstein, 2007; Jankowski, 1996).

SQUID

Nejcitlivější ze všech současných přístrojů pro měření magnetického pole na nízkých frekvencích ($< 1 \text{ Hz}$), je supravodivé kvantové interferenční zařízení (superconducting quantum interference device - SQUID). Tento přístroj ve formě čipu pracuje na principu Josephsonova jevu, který na základě kvantového tunelování (při němž částice prochází potenciálovou bariérou s vyšší potenciální energií) popisuje vznik elektrického proudu mezi dvěma supravodiči oddělenými tenkým izolantem.

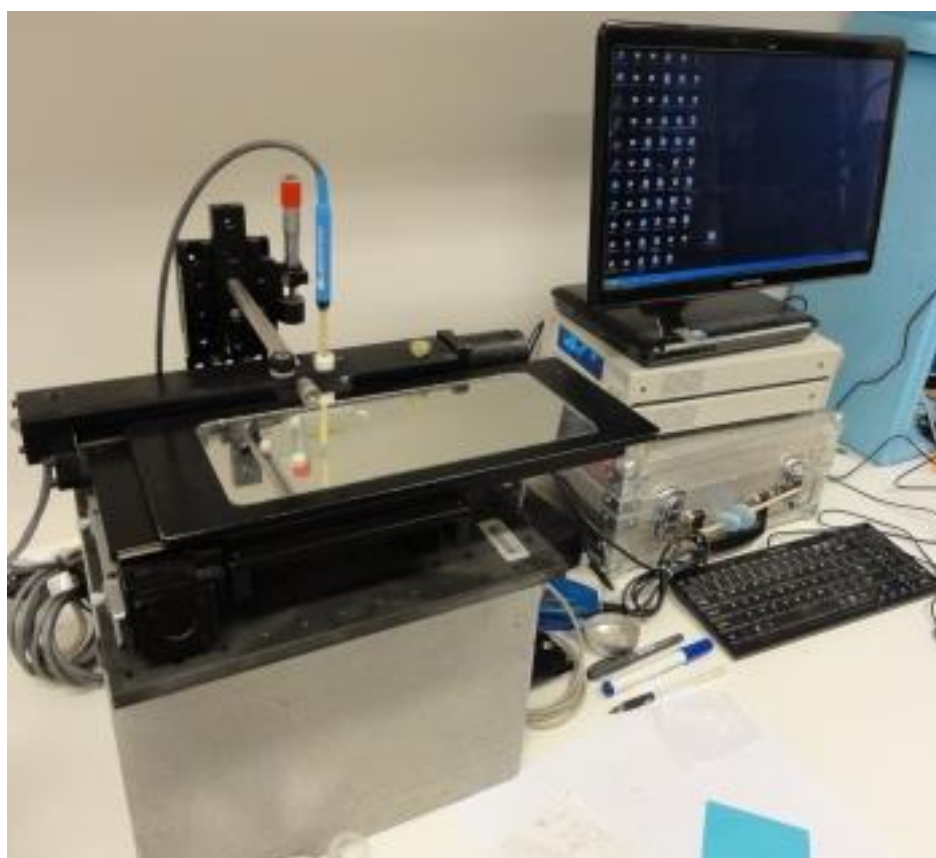
Základem rozšířenějšího DC SQUID (obrázek 12.), který využívá stejnosměrného Josephsonova jevu, je smyčka se dvěma Josephsonovými přechody. Výsledný proud závisí na rozdílu fází jednotlivých přechodů. Fázový rozdíl je přímo úměrný magnetickému toku, který prochází smyčkou. Když roste fázový rozdíl, velikost proudu rychle osciluje. To znamená, že proud se velmi prudce mění v závislosti na vnějším magnetickém poli, což umožňuje vysokou přesnost měření (Edlstein, 2007; Jankowski, 1996).



Obrázek 12. Schéma DC SQUID se dvěma Josephsonskými přechody (Cleuziou, 2006)

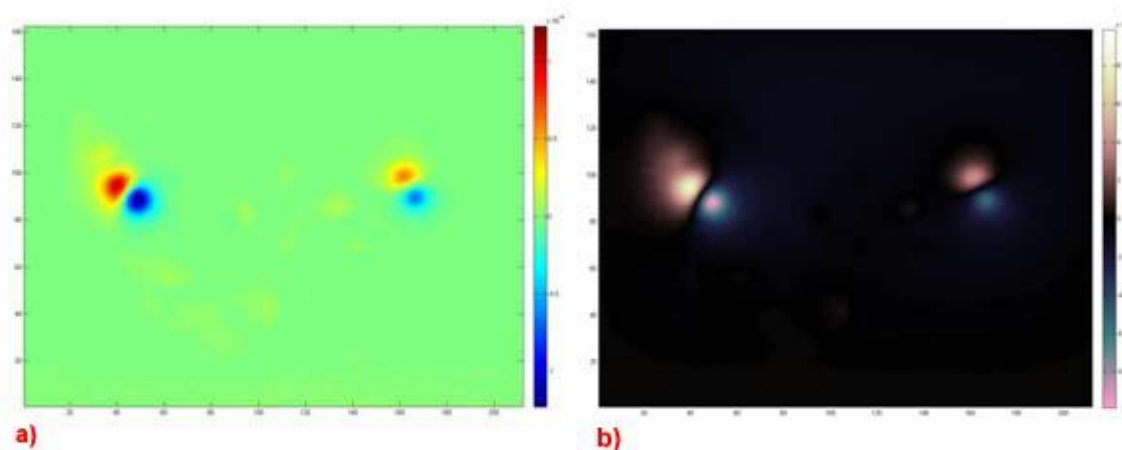
2.1.5 Hallova sonda

Hallova sonda je nízkonákladový senzor, který může pracovat v širokém rozmezí teplot. K jeho fungování musí být použity polovodiče, protože u kovových vodičů je Hallův jev velmi slabý. Při tomto jevu je generováno elektrické pole za současného působení vnějšího elektrického i magnetického pole, což způsobuje kumulaci shodně nabitých částic na protilehlých stranách. Tím vznikne kladný a záporný pól, přičemž oba mají různý potenciál, nazýváno Hallovo napětí. Levnější Hallova sonda je většinou vyrobena ze silikonu a její citlivost je 10mT – 10 μ T. Citlivější senzory, dosahující hodnot až 100nT, jsou vyrobeny z polovodičů III. - V. skupiny, protože mají větší mobilitu elektronů (Edlstein, 2007; Ripka, 2001).



Obrázek 13. Magnetický scanner na principu Hallovo sondy na Přf UK Praha

Na principu Hallovy sondy funguje i magnetický skener používaný v laboratoři RNDr. Günthera Kletetschky PhD. na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze. Tento přístroj, vyfocený na obrázku 13., je sestavený na míru firmou Youngwood Science and Engineering (YSE) a skládá se ze stacionární Hallovy sondy a 2D motorizovaného stolku. Ten posouvá vzorek a jeho pohyb je řízen softwarem (MagScan), rovněž vyvinut firmou YSE, specificky k tomuto účelu. Hallova sonda snímá magnetické složky vzorku (většinou geologického výbrusu) kolmé k povrchu skenování ze vzdálenosti 0,1 mm a zaznamená tyto hodnoty spolu se souřadnicemi x , y do počítače. Výstupem je 2D zobrazení (obr. 14. a)) ukazující hodnoty magnetizace naměřené nad povrchem vzorku. Takto vykreslené mapy magnetického pole v mikroměřítku zachytí anomálie, které napomáhají při geologické interpretaci hornin s vysokou magnetizací (stovky A/m). Odhalí tak například rozložení magnetických minerálů (Kletetschka, 2012).



Obrázek 14. a) ukázka výsledku magnetického skenování Hallovo sondou, b) aplikace inverzní metody na stejný vzorek (fragment Čeljabinského meteoritu).

Jak již bylo uvedeno výše, Hallova sonda snímá magnetické pole nad povrchem vzorku (výbrusu). V roce 2013 však E. Lima a B. Weiss z Massachusetts Institute of Technology (MIT) přišli s novou metodou magnetické inverze (viz. Lima, 2013), s jejíž pomocí lze získat složky magnetického pole přímo na zkoumaném vzorku a tím informaci o zdroji anomálie výrazně upřesnit (obr. 14. b)). Vytvořili k tomu uživatelsky přijatelný program, který lze spustit pomocí softwaru MatLab. Po nahrání naměřených map magnetického pole a po zadání vstupních parametrů je tak dopočítána a vykreslena magnetická inverze včetně mezikroků. Pro výpočet je potřeba upravit zadávaná data do maticového souřadného systému, znát vzdálenost senzoru od vzorku a krok měření.

3. GRAFENOVÉ STRUKTURY

Uhlík a jeho sloučeniny jsou základním stavebním kamenem živé přírody, proto je tento prvek středem zájmu v řadě vědních oborů. Samotný uhlík je také velmi zajímavý. Charakteristickou vlastností jeho atomů je schopnost vytvářet řetězce, což je dáno mimořádnou pevností jednoduché a dvojně vazby C - C.

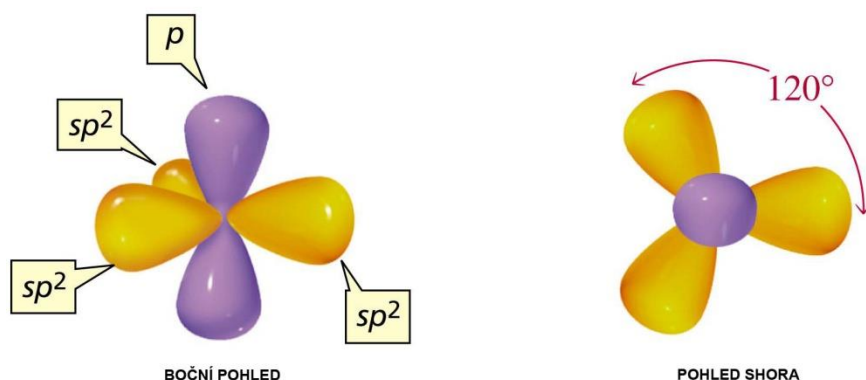
Nanotechnologie

Nanotechnologie je novým přístupem k pochopení a zvládnutí vlastností hmoty v nanoměřítku: jedna miliardtina metru je délka jedné molekuly. Na této úrovni vykazuje hmota nové a často překvapivé vlastnosti a mizí hranice mezi zavedenými vědeckými a technickými obory. Nanotechnologie má tedy výrazně interdisciplinární povahu. Nanotechnologii je často připisován revoluční potenciál, pokud jde o její možný dopad na postupy nejen ve vědě a průmyslu. Vývojem menších, lehčích, rychlejších a výkonnějších materiálů, konstrukčních částí a systémů nabízí nanotechnologie řešení mnoha současných problémů (Schulenburg, 2007).

3.1 Hybridizace uhlíku

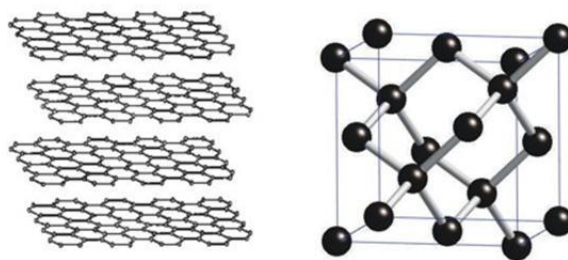
Elementární uhlík můžeme rozdělit podle hybridizace. Ta popisuje uspořádání elektronů v obalu atomu. Hybridizace sp^3 má tři symetricky uspořádané kovalentní vazby a v makro měřítku jej zastupuje diamant (obr. 16.). Hybridizace sp^1 je méně častá a v přírodě se téměř nevyskytuje. K centrálnímu atomu jsou vázány v přímce dva kovalentní elektrony a ostatní atomy jsou volně okolo.

Z pohledu této práce je zajímavá hybridizace sp^2 , kdy jsou okolo centrálního atomu tři kovalentní vazby v ploše a ve vertikální ose je vždy jeden nepárový elektron (obr. 15.), (Saito, 1998).



Obrázek 15. Hybridizace uhlíku sp^2 . (podle Bruice, 2004)

Nejstarší známá hybridizace sp^2 je *grafit* (obr. 16.), což je nejčastější třídímenzionální přírodní modifikace uhlíku. Jeho struktura je tvořená vrstvami *grafenu* (viz níže). Jednotlivé vrstvy spolu drží pomocí slabých interakcí Van der Waalovy síly.

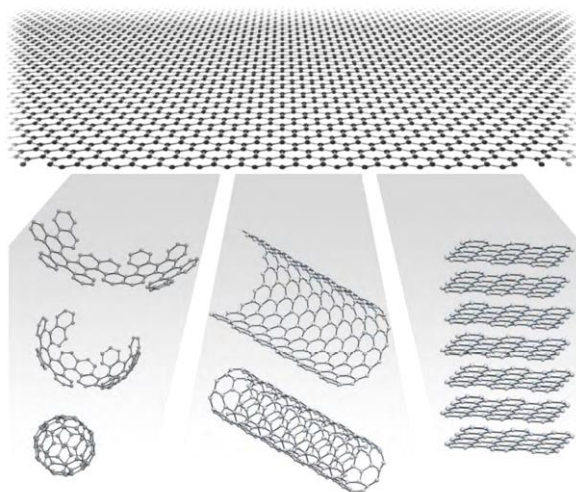


Obrázek 16. Vlevo - Struktura grafitu tvořená jednotlivými vrstvami grafenu, vzájemně pootočenými. Vpravo – struktura diamantu. Patrný je rozdíl v pevnosti krystalové mřížky. Na rozdíl od vrstevnatě odlučného grafitu jsou vazby mezi uhlíky v diamantu velmi silné (Daniš, 2010).

V roce 1985 byly objeveny kulovité molekuly z prostorově uzavřené monovrstvy, tvořené atomy uhlíku, známé jako fullereny (obr. 17.). V dutině molekuly fullerenu může být uzavřený jiný atom, případně molekula. Zatím nejstabilnější známý fullerén obsahuje 60 atomů uhlíku a je nazýván *fullerit* (Hirsch, 1994).

3.1.1 Grafen

Dvojměrná monovrstva o tloušťce jednoho atomu, tvořená atomy uhlíku uspořádaných ve vrcholech do pravidelných plástevnatých šestiúhelníků, je nazývána *grafen*. Tento materiál je základním stavebním kamenem pro grafitové materiály všech ostatních rozměrů (obr. 17.). Délka vazby mezi dvěma atomy uhlíku v grafenové vrstvě je okolo 0,142 nm. Grafit je složenina několika vrstev grafenu se vzájemnou vzdáleností 0,335 nm. Grafen byl teoreticky studován již delší dobu s předpokladem, že v praxi bude vzhledem k tepelným kmitům krystalové mřížky a tím přemísťováním atomů, velmi nestabilní. V roce 2004 rusko-britští vědci A. Geim a K. Novoselov grafen odlupováním vrstev grafitu poprvé vyrobili (více *Geim, 2007*) a v roce 2010 dostali za přínos v tomto oboru Nobelovu cenu za fyziku (Geim, 2007; Heyrovská, 2008; Tan, 2013)

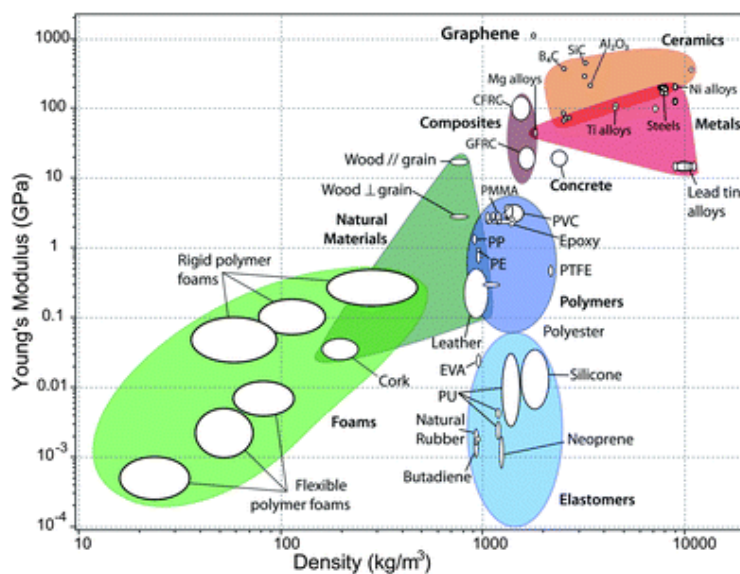


Obrázek 17. Grafen (nahore), jako stavební materiál pro další rozměry. Zleva fullereny, nanotrubička, mřížková struktura grafitu (Geim, 2007)

Jednoatomární vrstva grafenu vykazuje velmi vysokou elektrickou vodivost a efektivní hmotnost elektronů je téměř nulová, dvojevrstva se chová jako polovodič. Elektrony v tomto materiálu dosahují nejvyšší pohyblivosti ze všech známých materiálů (Komarov, 2004).

Vlastnosti

Chemické vazby v grafenu jsou velmi stabilní a to z něj dělá nejtěsnější a zároveň nejpevnější známý materiál na světě. Je 200x pevnější než ocel a Youngův modul pružnosti dosahuje 1,1 Tpa, ačkoliv dle Lee až 2,4 TPa), (obr. 18.). Elektrony jako nositelé náboje dosahují v grafenu nejvyšší známé pohyblivosti a jejich efektivní hmotnost je velmi malá (elektrony se pohybují přes 100 m/s a s mřížkou interagují velmi slabě). Vysokou pohyblivost nositelů náboje způsobuje velmi stabilní 2D struktura grafenu. Pohyblivost nositelů elektrického náboje souvisí přímo s vodivostí. S rostoucí pohyblivostí nositelů elektrického náboje roste i vodivost a tudíž klesá elektrický odpor. Pohyblivost elektronů v grafenu může dosahovat hodnot $15\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$, což je hodnota více jak 400krát větší než pro měď za pokojové teploty. Díky vysoké pohyblivosti nositelů náboje je možné vytvořit elektronické součástky na bázi grafenu pracující v oblasti gigahertzových frekvencí (; Komarov, 2004).

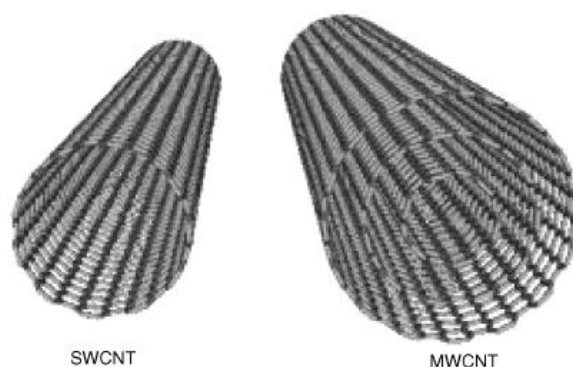


Obrázek 18. Youngův modul pružnosti v závislosti na hustotě pro různé materiály. Pro grafen byla uvažována hustota 2200kg/m. Osy jsou v logaritmickém měřítku (Verdejo, 2010)

3.1.2 Nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky (někdy se používá výraz nanotuby, anglicky carbon nanotubes - CNT) si lze představit jako srolovanou vrstvu grafenu. Jejich průměr začíná ve zhruba 0,5 nm a délka bývá řádově několik set nm až μm , z čehož je patrný velký nepoměr mezi šířkou a délkou. Jejich existence byla ověřena dříve než grafen. Objev je připisován japonskému fyzikovi Sumio Iijimovi v roce 1991 (viz Iijima, 1991), kdy byly izolovány jako vedlejší produkt při tvorbě fullerenu. Charakteristické pro ně je, že se při výrobě díky svému válcovitému tvaru shlukují do svazků o desítkách až stovkách kusů.

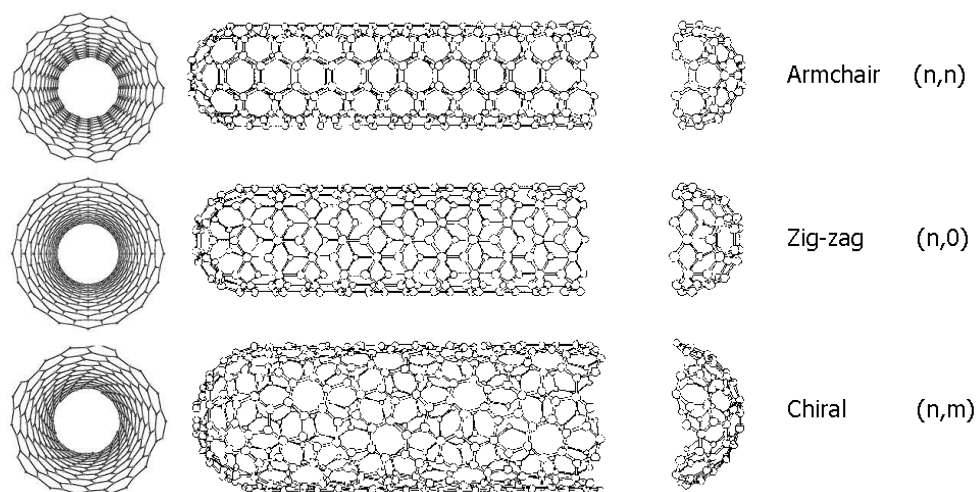
Existuje celá řada chemických i tvarových modifikací tohoto materiálu. Například se nahrazují atomy uhlíku jinými prvky. Dále se provádí *funkcionalizace*, při které se na uhlíkový skelet naváže kovalentní vazbou chemický *adukt* (např. skupiny -COOH, -OH), k dosažení specifických vlastností (např. rozpustnosti). Případně se provádí *dopování*, kdy úmyslným zavedením příměsí do atomové struktury dochází k úpravě vodivosti a elektrických vlastností. Tvarově mohou být CNT duté, plné, kruhové a několikavrstvé. Ze strukturálního hlediska je lze dělit podle počtu vrstev (Prnka, 2006; Saito, 1998).



Obrázek 19. Vlevo jednostěnné SWCNT a vpravo MWCNT vícevrstvé nanotrubičky (Prnka, 2006)

Jednostěnné SWCNT

Jednostěnná nanotrubička (SWCNT z anglického *single wall carbon nanotube*) je teoreticky tvořena pouze jednou vrstvou grafenu (v praxi však takto nevzniká), její průměr se nejčastěji pohybuje okolo 0,7 nm - 2 nm (obr. 19.). Tento typ má jiné fyzikální vlastnosti než dvou a více stěnná (MWCNT) nanotrubička. Její výsledná struktura závisí na orientaci jednotlivých uhlíkových hexagonů vůči ose nanotrubičky. Z obrázku 20. je patrné, že směr hexagonu vůči ose může být bez zkreslení takřka libovolný.



Obrázek 20. Tři základní struktury jednostěnných nanotrubiček (na obrázku zakončené fullereny), shora: židličkový (*armchair*), zig-zag a chirální (dle Saito, 1998).

Na základě primární symetrie mohou být SWCNT klasifikovány jako *achirální* nebo *chirální*. *Achirální* je nanotrubička, jejíž zrcadlový obraz má identickou strukturu jako původní. Existují dva typy *achirálních* SWCNT; *židličkový* (armchair) a *zig-zag* (obr. 20.). Názvy těchto dvou skupin vyplývají z tvaru průřezu hexagonem. *Chirální* nanotrubičky vykazují spirální symetrii, jejímž zrcadlovým obrazem nelze překrýt původní. Struktura SWCNT je dána mřížkovým vektorem, spojujícím dva body, které po srolování do nanotrubičky splývají. Tento vektor se nazývá chirální C_h , charakterizuje obvod nanotrubičky a je dán vztahem

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (3.1)$$

kde (n, m) jsou celá čísla, $0 \leq |m| \leq n$ a určují *chiralitu* (či stočení) SWNT. Chiralita ovlivňuje vodivost, hustotu, mřížkovou strukturu a další vlastnosti. Je-li rozdíl $(n - m)$ nulový nebo dělitelný třemi, je SWNT považována za kovově vodivou, jinak se chová jako polovodič. Vektory a_1 a a_2 jsou jednotkové vektory hexagonální struktury dané vztahem

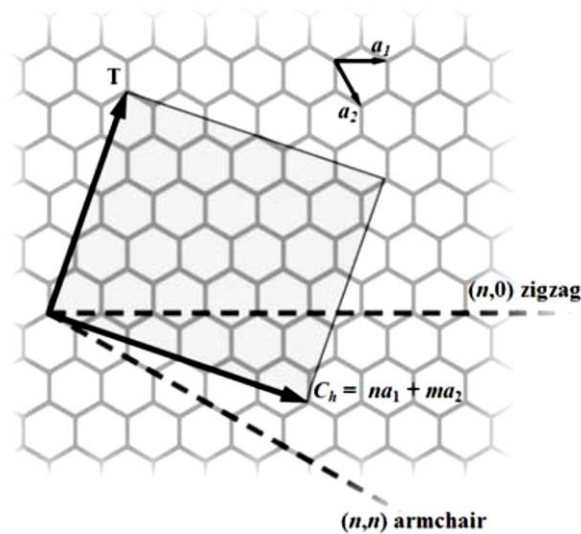
$$|a_1| = |a_2| = a\sqrt{3} \quad (3.2)$$

kde a značí vzdálenost uhlíkových atomů v mřížce. Protože délka chirálního vektoru je p - násobek průměru nanotrubičky, může být použit vztah pro výpočet průměru d a úhlu q , který svírá chirální vektor s vektorem a_1

$$d = a \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \sqrt{m^2 + mn + n^2} \quad [nm] \quad (3.3)$$

$$\vartheta = \arctg \frac{n\sqrt{3}}{2m+n} \quad 0^\circ \leq \vartheta \leq 30^\circ \quad (3.4)$$

V případě, že $m = n$ a $q = 30^\circ$, odpovídá tato konfigurace *židličkovému* typu, je-li $n = 0$ a $q = 0^\circ$, potom lze hovořit o *zig-zag* uspořádání (obr. 21.), (Saito, 1998).



Obrázek 21. Diagram chirálního vektoru (Wilder, 1998)

Vícestěnné MWCNT

Jedná se v podstatě o několik vrstev grafenu, jedna zabalená do druhé. V praxi to znamená několik nanotrubiček v sobě. Rozteč mezi jednotlivými válci grafenu se většinou pohybuje mezi 0,34 – 0,36 nm (ale není to pravidlo), což zhruba odpovídá vzdálenostem v 3D grafitu. Jednotlivé trubičky mohou mít odlišné vlastnosti (např. chirální vektor, atd.) Existuje typ uhlíkové nanotrubičky, skládající se ze dvou stěn, nazývané *dvojstěnné uhlíkové nanotrubičky* (DWCNT) a je speciální kvůli jejímu vzniku, protože uvnitř jednostěnné nanotrubičky narůstá druhá z vloženého fullerenu (Wilder, 1998).

Výroba CNT

Existuje mnoho metod a způsobů přípravy nanovláken. Pro výrobu uhlíkových SWCNT a MWCNT se používá převážně třech základních vysokoteplotních postupů:

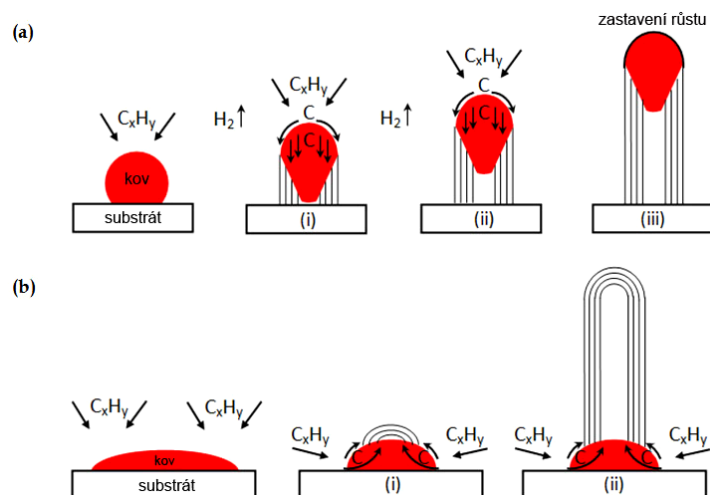
- obloukový výboj
- laserová ablace
- chemická depozice par

Ačkoliv se jednotlivé metody výroby v mnohém liší, princip je podobný. Při každém procesu je uhlík nejprve v plynné fázi a přemění se za asistence katalyzátorů do finální pevné podoby, tedy nanotrubiček. K porozumění výrobního procesu nanotrubiček je potřebné primárně pochopit mechanismus vzniku a růstu CNT. Existují v zásadě dva modely, *VLS* a *SLS*.

VLS model (neboli *vapour – liquid – solid*) popisuje proces tak, že v podmínkách s vysokými teplotami, při kontaktu uhlovodíku s katalyzátorem dochází k rozkladu uhlovodíku. Po tomto rozkladu dochází k rozpouštění uhlíku v katalyzátoru a vlivem teploty a koncentračního gradientu kondenzací okolo katalyzátoru. Dále jsou dvě možnosti růstu.

První možnost je nazývána *tip-growth*. Uhlovodík se rozkládá na vrcholu katalytické částice a reakcí uhlíku s kovem dochází k růstu nanotrubičky pod substrátem a jeho postupné zvedání (obr. 22. a)). K zastavení procesu dojde až v situaci, kdy je horní povrch katalytické částice pokryt uhlíkem.

Druhá možnost je tzv. *base growth*. Tato varianta nastává při silné interakci katalytické částice se substrátem. Proces je velmi podobný jako *tip-growth*, až na to, že růst nanotrubiček probíhá shora na katalytické částici (obr. 22. b)). Nabývání končí ve chvíli, kdy již není dostatečná energie na další posunutí (Gohier, 2008; Harris, 2009).



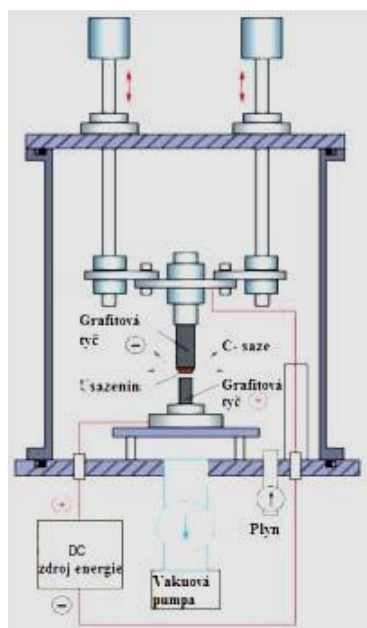
Obrázek 22. a) schéma tip-growth, b) schéma base growth (upraveno podle Kumar, 2010)

SLS model (solid – liquid - solid) nepředpokládá růst nanotrubiček již z plynného stádia uhlíku, ale až po vzniku zárodečných nanoagregátů (*solid*). Tyto pak reagují s katalyzátorem v tekutém stavu (*liquid*) a po rozpuštění opět dochází ke kondenzaci pevných CNT (*solid*), (Harris, 2009).

Obloukový výboj

Jedná se o nejstarší používanou metodu, pomocí již lze připravit kromě SWCNT, MWCNT i fullereny. Technologie spočívá ve vytvoření elektrického oblouku mezi dvěma grafitovými elektrodami. Ty jsou uzavřeny v komoře, která je naplněna inertním plynem (např. Ar nebo He), který většinou cirkuluje, tím ovlivňuje rychlost mísení a ochlazování molekul katalyzátoru a uhlíku. Grafitové elektrody jsou od sebe vzdáleny, jedna z nich je pohyblivá a je jedna naplněná katalytickým kovovým práškem. Množství takto přidaného katalyzátoru (pro SWCNT Co, Ni, Fe) usměrňuje průměr vyrobených trubiček. K výrobě je potřeba stejnosměrného elektrického proudu 50 – 100 A a napětí přibližně 25 – 35 V (Grady, 2001; Komarov, 2004).

Přiblížením pohyblivé elektrody k druhé dochází k elektrickému výboji. Teplota oblouku při obvyklé vzdálenosti elektrod zhruba 1 – 2 mm dosahuje 4000 – 6000°C. Vysoká energie výboje způsobuje sublimaci uhlíku z anody a tlakové, teplotní a elektrické podmínky vytváří ionizaci plynu uhlíkové plazma, ze kterého se za asistence katalyzátoru formují uhlíkové nanotrubičky. Na kladně nabitě elektrodě tím ubývá materiál a naopak na záporné se tvoří vrstva výsledného materiálu rychlostí cca 2 – 3 mm/min. CNT tak vznikají zhruba 50 mg/min (záleží na konfiguraci a velikosti elektrod). Kvalita procesu závisí mimo jiné na rovnoměrnosti plazmového oblouku a teplotě výrobku (Daenen, 2003).



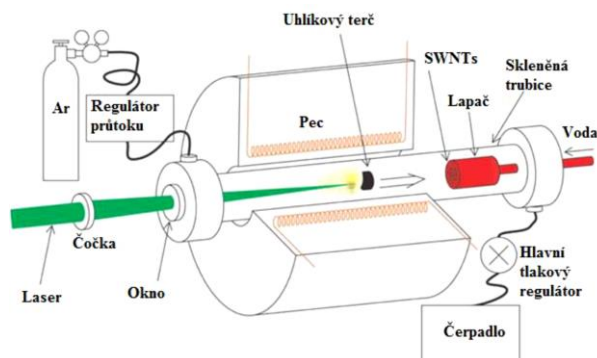
Obrázek 23. Schéma obloukového výboje (podle Ando, 2004)

V případě, že není použitý katalyzátor, produktem tohoto výboje jsou saze, které se skládají z fullerenů, amorfni uhlíkové fáze a grafenu, a ukládají na vnitřním plášti komory. Dále pak vzniká uhlíkový nános na katodě, tvořený nanočásticemi uhlíku a malým procentem MWCNT. Ty mají obvykle délku do 1 μm , vnitřní průměr trubiček 1 – 3 nm a fullereny uzavřené konce.

Nevýhodou této metody je velké množství defektů, malá délka a velké množství vedlejších produktů. Na druhou stranu tato metoda umožňuje jednoduše a efektivně vyrábět kvalitní CNT, jejichž průměr se dá regulovat katalyzátory (Ando, 2004; Grady, 2001, Snášelová, 2008).

Laserová ablace

Další používanou metodou je laserová ablace, jejíž princip spočívá v tom, že je v uzavřené peci na grafitové terče usměrněný svazek intenzivního elektromagnetického záření (neboli laseru). Tento paprsek může být přerušovaný nebo pulzní (ten má výkon až $100\text{kW}/\text{cm}^2$) a způsobuje teploty okolo $1200\text{ }^\circ\text{C}$. V peci je přítomností inertních plynů (Ar, He) udržovaný tlak kolem 500 Torr. Při výrobě SWCNT je přidáván kovový katalyzátor (Co, Ni), který je přimíchán do grafitu.

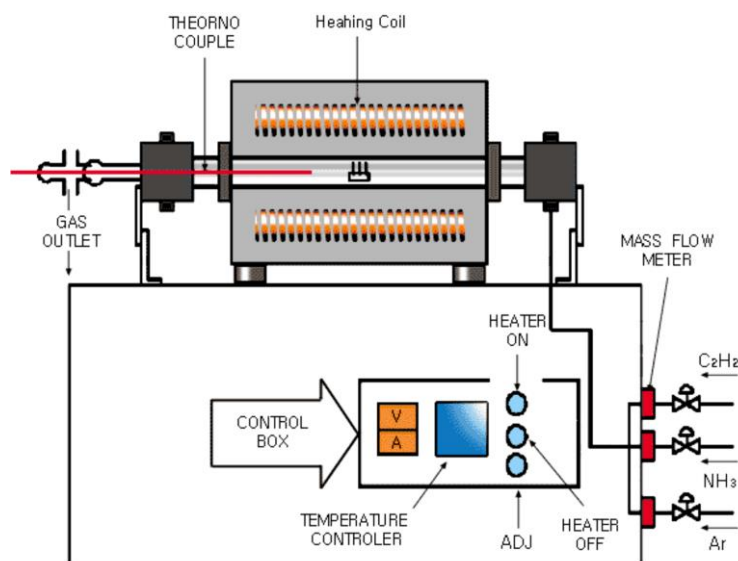


Obrázek 24. Schéma pece na laserovou ablaci (podle Ando, 2004)

V keramické válcové peci laserový paprsek způsobí vysokými teplotami a zářením vypařování atomů uhlíku z grafitu a proudící inertní plyn je usměrňuje na měděný sběrač, kde při vodním chlazení kondenzují do podoby do uhlíkových uskupení. Z těchto formací pak vyrůstají SWCNT, případně fullereny. Takto lze vyrobit až 200 mg SWCNT za hodinu. Proces končí buď vychladnutím prostředí, zaplněním sběrače nebo vyčerpáním možností katalyzátoru. Účinnost této metody při tvorbě nanotrubiček je maximálně do 70%, zbytkový materiál se musí následně odstraňovat a čistit. CNT takto vzniklé jsou spolu pojené Van der Waalsovými silami (Ando, 2004; Komarov, 2004; Snášelová, 2008).

Chemická depozice par

Metoda chemické depozice par (anglicky *Chemical Vapour Deposition – CVD*) je jednou z nečistších metod, neboť s ní lze docílit až 100% výrobku z nanotrubiček. Princip spočívá v tom, že se za vysokých teplot štěpí plyny obsahující uhlík (např. metan, oxid uhelnatý, acetylen či toluen) a takto separované atomární uhlíky se váží na připravený substrát (většinou SiO_2 , Al_2O_3 nebo FeCl_3). Opět je zde v příměsi použit inertní plyn (Ar, He). Pokud do procesu vstupují katalyzátory, hovoří se často o CCVD (*Catalytic Chemical Vapour Deposition*). Katalyzátory slouží ke snížení potřebné teploty, při které dochází ke štěpení plynaté látky obsahující uhlík a k tomu jsou používány kovy jako železo, nikl nebo kobalt. Pokovením se nanáší na substrát a pak se chemicky dělí na menší oddíly. Teplota je u tohoto postupu velmi důležitá, protože musí být v daných mezích, aby byla schopná zdrojovou látku štěpit, ale zároveň nezpůsobila krystalizaci uhlíku. Pro vícevrstvé nanotrubičky platí běžný rozsah teplot od 700 – 800°C a jednovrstvé vznikají zhruba od 800 – 950°C. Záleží však i na dalších faktorech, jako složení katalyzátoru a dalších látek. Schéma přístroje je na obrázku 25. (Grady, 2001; Daenen, 2003).



Obrázek 25. Přístroj pro výrobu CNT pomocí metody CVD (Daenen, 2003)

Hlavní výhodou této metody je již zmíněna v úvodu této kapitoly, mezi další patří mimo jiné i nízké náklady spojené s výrobou, možnost do značné míry usměrňovat výsledné parametry nanotrubiček a rychlost procesu. Značnou nevýhodou je větší množství defektů při výrobě MWCNT (Sinnott, 1999).

Úprava po výrobě

Výsledkem výrobního procesu jsou mimo CNT i další nežádoucí materiály, označované jako saze. Mezi ně patří především fullereny, zbytky katalyzátorů, stočené nanotrubičky apod. Spolehlivá metoda odstranění nečistot převážně u MWCNT je oxidace za vysokých teplot. Nanotrubičky jsou totiž méně náchylné na oxidaci než zbylé uhlíkaté produkty. Dále se používá například mikrofiltrace v roztoku, neboť CNT mají vyšší sklon ke tvoření agregátů. V některých případech je vhodné nanotrubičky určitých parametrů separovat, k těmto účelům se používají chromatografické metody nebo frakcionace tokem v poli (Li, 2011; Haddon, 2004).

Vlastnosti

Od nanomateriálů na bázi grafenu se na základě teoretických výpočtů již dopředu očekávali velmi zajímavé vlastnosti, které by mohli být užitečné napříč společnostmi. Usuzovalo se tak už jen kvůli některým výjimečným vlastnostem grafitu. První zlom přišel s objevením nanotrubiček na počátku 90. let a druhý zásadní s úspěšnou přípravou grafenu po roce 2004. Nyní se jedná o jedny z nejkoumanějších materiálů.

Mechanické vlastnosti

Jak je již zmíněno výše, ještě před připravením nanotrubiček vědci předpokládali jejich příhodné vlastnosti na základě chování grafitu. Mezi hlavní patří mechanické vlastnosti. Grafit vykazuje v bazální rovině modul pružnosti až 1,06 TPa a proto se počítalo s podobnými hodnotami u grafenu a od něj odvozených materiálů. Je to způsobené vazbou uhlík – uhlík, která má díky své délce (0,142 nm) a energii kovalentní vazby (346 kJ/mol) vysokou mechanickou pružnost a pevnost. Jednotlivé nanotrubičky mají velký nepoměr délky (μm) a průměru (nm), což v kombinaci s velkou pevností a nízkou hustotou (1,3 - 1,4 g/cm³) z nich dělá jedinečný materiál. Obecně platí, že SWCNT mají lepší mechanické vlastnosti než MWCNT. Hodnoty pro Youngův modul pružnosti se u jednotlivých autorů liší, opakovaně byly naměřeny okolo 1 – 1,2 TPa, avšak např. Lee ve své práci (Lee, 2012) Ramanovou spektrometrií došel k hodnotám okolo 2,4 TPa (pro SWCNT). Každopádně je jisté, že tyto uhlíkové materiály dosahují zatím nejvyšších známých hodnot (např. 100x vyšších než ocel). Velkou výhodou vícesměnných nanotrubiček, je možnost opakovaného ohýbání s minimální deformací (okolo 12%), což je způsobeno mezerami mezi jednotlivými vrstvami. Pevnost v tahu u jednostěnných nanotrubiček dosahuje 130 GPa a mez pevnosti v řádu stovek GPa. Laboratorně bylo ověřeno, že prodloužení materiálu při přetrhnutí je v průměru mezi 20 – 25%, záleží však na krystalografickém směru působení. Je potřeba vzít v úvahu, že tyto hodnoty se u jednotlivých výrobků

liší, záleží na způsobu výroby, struktuře, průměru, délce, čistotě a dalších faktorech (Coleman, 2006; Grady, 2001; Gogotsi, 2006; Ruoff, 2003; Snášelová, 2008; Tan, 2013).

Tepelné vlastnosti

Jednou z nejvýznamnějších vlastností grafenu a nanotrubiček je tepelná vodivost. Jedná se o anizotropní vlastnost a ve směru osy nanotrubiček je vyšší, než kolmo k ose. Byla stanovena až na 5000W/mK pro SWCNT, což je zdaleka nejvyšší známá hodnota. Pro MWCNT jsou tepelné vlastnosti ovlivněny vzdáleností jednotlivých vrstev a vodivost byla stanovena na zhruba 3000W/m·K (při 320 K). Čisté CNT by měli teoreticky mít teplotní stálost do 2800°C (v inertní atmosféře). Zatím se to ale ještě nepodařilo ověřit, protože čisté CNT je velmi těžké vyrobit (Grady, 2001).

Fyzikální a chemické vlastnosti

Vzhledem k velkému zájmu o tyto materiály, existuje nepřehledné množství výzkumů a měření různých vlastností napříč spektrem. V této práci to však není hlavním cílem a proto alespoň nastíním ty nejpodstatnější, případně zajímavé vlastnosti nanotrubiček.

Co se týče elektrických vlastností, v závislosti na chirálním vektoru mohou být nanotrubičky vodivé nebo polovodivé. Rozdíl je způsoben molekulární strukturou, tedy natočením grafenové vrstvy. Obecně platí, že *židličkové* nanotrubičky mají vodivý charakter. U struktur *zig-zag* a *chirálních* platí, že pokud rozdíl vektorů $n - m$ je dělitelný třemi, jsou CNT vodivé. U MWCNT se předpokládá, že alespoň jedna vrstva je většinou vodivá. Jednotlivé trubičky se spojují do svazků, kde drží pohromadě díky Van der Waalsovým silám. Hodnota elektrického odporu pro kovové CNT se pohybuje okolo 6,5 k Ω . Odolnost kovových CNT vůči procházejícímu proudu může být až 4×10^9 A/cm². Zároveň mají vysokou elektrickou vodivost, 7 – 14 S/cm ve směru a 1S/cm kolmo na osu CNT. Unikátní je i balistický transport elektronů, který dosahuje stovek μ m i při pokojových teplotách (Wilder, 1998; Daenen, 2003; Jakubine, 2010; Grady, 2001; Coleman, 2006).

Z chemického hlediska mají velmi stálou strukturu na bázi atomů. Jsou inertní a nejsou napadány silnými kyselinami nebo zásadami. Již zmíněným rozměrovým vlastnostem odpovídá i vysoký měrný povrch až 2700 m²/g, specifický povrch 400 – 900 m²/g (SWCNT), 200 – 400 m²/g (MWCNT) a jedinečné sorpční schopnosti, kdy plyn mohou uchovávat v pórech, mezi jednotlivými trubičkami, či na kontaktu CNT. Každá vrstva grafenu (neboli stěna rozbalené SWCNT) zachytí 2,3% dopadajícího světla. Svou strukturou jsou vhodné k různým modifikacím (Grady, 2001; Snášelová, 2008).

Praktické využití

Vzhledem k výše vyjmenovaným vlastnostem je zřejmé, že uhlíkové nanotrubičky mají jedinečné vlastnosti, které se dají využít v celé řadě odvětví. Často se o nich hovoří jako o materiálu budoucnosti. Vzhledem k nepřehledným možnostem aplikace zde uvedu pouze stručný přehled.

Elektronika

V elektrotechnice se nabízí nespočetně mnoho variant. Vodivé a polovodivé nanotrubičky jsou ideálním konstrukčním materiálem pro elektrické obvody s vysokou hustotou integrace, jako například počítačové paměti nebo procesory. Již v roce 1998 byl sestaven tranzistor z CNT. Díky svým výjimečným elektrickým vlastnostem se mohou používat například do plochých panelových obrazovek, na výrobu počítačových čipů, do elektronových trysek u skenovacích (a transmisních) elektronových mikroskopů. Výjimečné mechanické vlastnosti CNT z nich činí vhodné koncové hroty pro snímače síly například ve skenovací sondové mikroskopii. Konec uhlíkových nanotrubiček může být rovněž specificky zfunkcionalizován nebo může být pokryt kovy, které zlepšují kvalitu zobrazovací techniky jak v chemické, tak magnetické mikroskopii (Prnka, 2006).

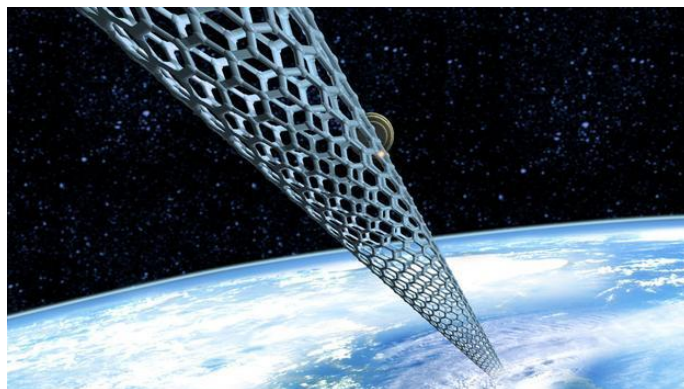
Medicína

Z biomedicíny lze uvést například využití nanovláken pro biorozpoznávání. Skenovací sondová mikroskopie (SPM), mapující biofunkční receptory užívá sondu z uhlíkové nanotrubičky, která byla funkcionalizována na hrotu biologicky specifickými ligandy. Jiným příkladem je výzkum uhlíkových nanotrubiček jako biologických transportérů léčiv, například pro selektivní ničení rakovinných buněk (Kam, 2005; Wong, 1998; Baughman, 1999).

Další využití

Příznivý poměr povrchu a objemu lze použít například jako palivové články pro uskladnění vodíku. V letectví, kosmonautice a dalších konstruktérských odvětvích se již nyní používá CNT v kompozitech a do budoucna se jedná o perspektivní materiál. V současnosti se zpracovává zavedení CNT do fotovoltaických článků. CNT hrají díky své pevnosti důležitou roli ve zpevňovací příměs do betonů (Prnka, 2006).

Myšlenka vesmírného výtahu (obr. 26.) pochází od A. C. Clarka ze 70. let 20. století a objevením nanotrubiček opět ožila. Princip spočívá v tom, že na geostacionární dráze ve výšce okolo 36000 km se spustí lano, které se na zemském povrchu ukotví na pevný bod. V geostacionárním bodě se vyrovnají gravitační a odstředivé síly a lano se vypne. K tomuto účelu se především v Japonsku soustředí výzkum na CNT, jako materiál nosného lana.



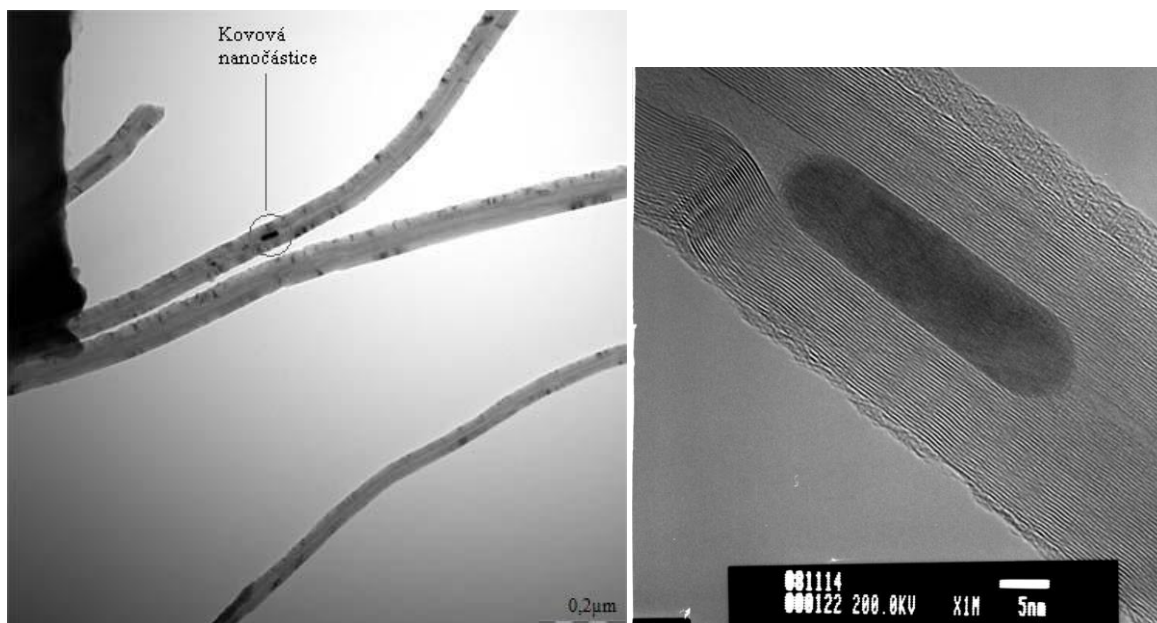
Obrázek 26. Ilustrace vesmírného výtahu z nanotrubiček (BBC.com)

DISKUZE

V první části práce jsem se zabýval rešerší geomagnetizmu. Snažil jsem se zpracovat jednak obecný úvod do magnetizmu, nastínit geologické aspekty a používané fyzikální principy. V druhé části jsem se zaměřil na některé používané přístroje k měření magnetických vlastností hornin. Ve třetí kapitole jsem po nastudování vypracoval přehled uhlíkatý alotropů na bázi grafenu. Protože se jedná pouze o rešeršní bakalářskou práci, zabýval jsem se základním dělením, vznikem, výrobou a využitím. Do budoucna bych se rád věnoval výše zmíněným tématům, a proto budu dále v této kapitole diskutovat jejich možné propojení.

Studium magnetického pole hraje pro geologické účely důležitou roli. V planetárním měřítku nám může prozradit míru aktivity v nitru tělesa. V bližším regionálním rozsahu se zabýváme magnetickými anomáliemi, které nám mohou pomoci pochopit geologickou situaci, dohledat ložisko nerostných surovin, atd. Ke vhodné geologické interpretaci menších objektů (např. meteoritů) a detailním průzkumu je někdy potřeba hledat i rozměrem menší anomálie. V takovém případě bývají zdrojem těchto anomálií magnetická zrnka veliká řádově v mikrometrech (teoreticky nanometrech). Pro tento typ průzkumu přímo v terénu v podstatě nejsou dostatečně senzitivní přístroje. Proto se většinou provádí odběr vzorků a následná úprava na výbrusy či menší fragmenty, sloužící k bližšímu průzkumu v laboratoři. V současnosti asi nejpřesnější přístroj s nejlepší rozlišovací schopností magnetického pole je SQUID (až 10^{-14} T). Tento přístroj je však nesmírně drahý a prostorově objemný.

Při výrobě MWCNT za pomoci katalyzátorů mohou kromě sazí vznikat i vedlejší produkty v dutině CNT (obr. 27.). Tyto zbytky katalyzátorů mají rozměry v řádech nanometrů a jsou kovového charakteru (Fe, Ni). Touto problematikou se zabývá podrobněji např. *Kim, 2005*. Při dalším zpracování jsou tyto částice jako nežádoucí odstraňovány. Tento na první pohled negativní efekt by se však mohl dát využít. Jak již bylo výše popsáno, nanotrubičky mají velmi dobré elektrické vlastnosti a jejich změny mohou být monitorovány elektrickým odporem. Z mechanického hlediska mají velkou pevnost a Youngův modul pružnosti přes 1TPa vypovídá o možnosti prodloužení bez větší deformace. V kombinaci s rozměrem CNT v řádech maximálně stovek mikrometrů by se mohl využít dipólový charakter kovových nečistot v dutinách CNT k měření magnetického pole.



Obrázek 27. Foto MWCNT s kovovými částicemi v dutině pomocí TEM (Foto Inoue Yoku, Shizuoka University).

Princip by spočíval v tom, že by se napnutá uhlíková trubička s magnetickými částicemi v dutině na obou koncích ukotvila. Nanotrubičkou by protékal elektrický proud a byla by napojená na senzory, které by měřili elektrický odpor. Po vystavení magnetickému poli zkoumaného vzorku s mikro nebo nano rozměry, by se kovové tělísko v dutině CNT natáčelo ve směru působícího magnetického pole a tím by napínalo nanotrubičku. Elektrický odpor obecně závisí na měrném elektrickém odporu ρ (který je konstantní pro daný materiál) a poměru délky l a příčného průřezu S vodiče

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad [\Omega] \quad (4.1.)$$

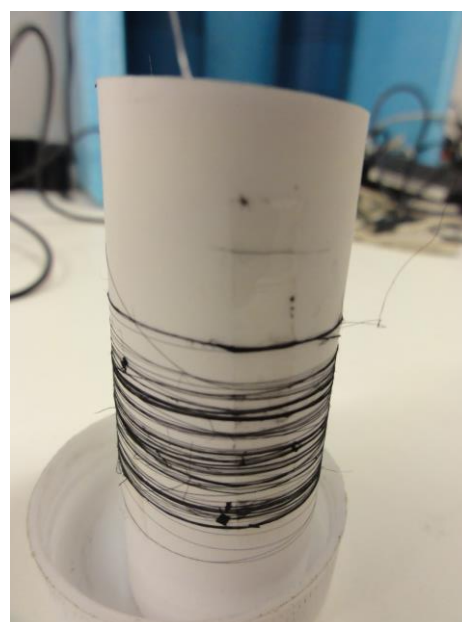
Napínáním CNT se průměr nepatrně zmenšuje a délka výrazně naopak narůstá. Tím dochází ke zvětšování elektrického odporu. Systém by byl kalibrován tak, že by dokázal vypočítat, jaká intenzita magnetického pole odpovídá hodnotám určitého odporu (prodloužení). Tak by se dala určit intenzita magnetického pole v jednom směru. Případně by bylo možné napnout tři CNT, každou v jiném směru trigonální soustavy. Docílilo by se všech tří složek vektoru magnetického pole. Celý tento mechanismus by se dal zapouzdřit do krychle z nemagnetického materiálu o rozměrech stovek mikrometrů. Výsledkem by mohl být malý magnetický senzor, který by se dal teoreticky využívat i v terénu, v nedostupných místech a při detailním měření. Na základě výjimečných vlastností CNT a nano-rozměru by aparát mohl mít vysokou citlivost i na magnetické pole v řádech nT a by byl dostupnější než přístroje typu SQUID. Jedná se však pouze o úvahu, kterou je potřeba rozvést a podložit výpočty a experimenty.

Aparatura sestavená tímto způsobem by se dala použít na magnetickém scanneru, popisovaném v kapitole o Hallově sondě. Hlavními výhodami magnetometru na tomto principu by byla možnost měřit ve velké blízkosti vzorku nebo výbrusu. Výrazně by se zmenšil krok skenování, čímž by bylo možné zachytit i anomálie zrn o velikostech mikrometrů či nanometrů. Citlivost by měla být řádově

vyšší než u současné Hallovy sondy. V kombinaci s inverzní metodou, popsanou Limem a Weissem z MIT (Lima, 2013) by se docílilo ještě většího zpřesnění.

Nastíněnou ideu je potřeba ověřit a podrobněji zkoumat. V počáteční fázi spojené s bakalářskou prací jsem se zabýval mimo rešerše pouze teoretickou úvahou, promýšlením postupů, jednoduchými konstrukcemi a měřeními.

Experimentální část výzkumu začala seznamováním s materiálem. K dispozici jsem měl MWCNT (obr. 28.), vyrobené metodou CVD (teplota 800°C, použit acetylen a substrát FeCl₃) profesorem Inoue Yoku z Univerzity Shizuoka. Po mikroskopickém pozorování bylo v plánu měření elektrického odporu, napětí a dalších vlastností, dále pak výchozí pokusy s CNT.

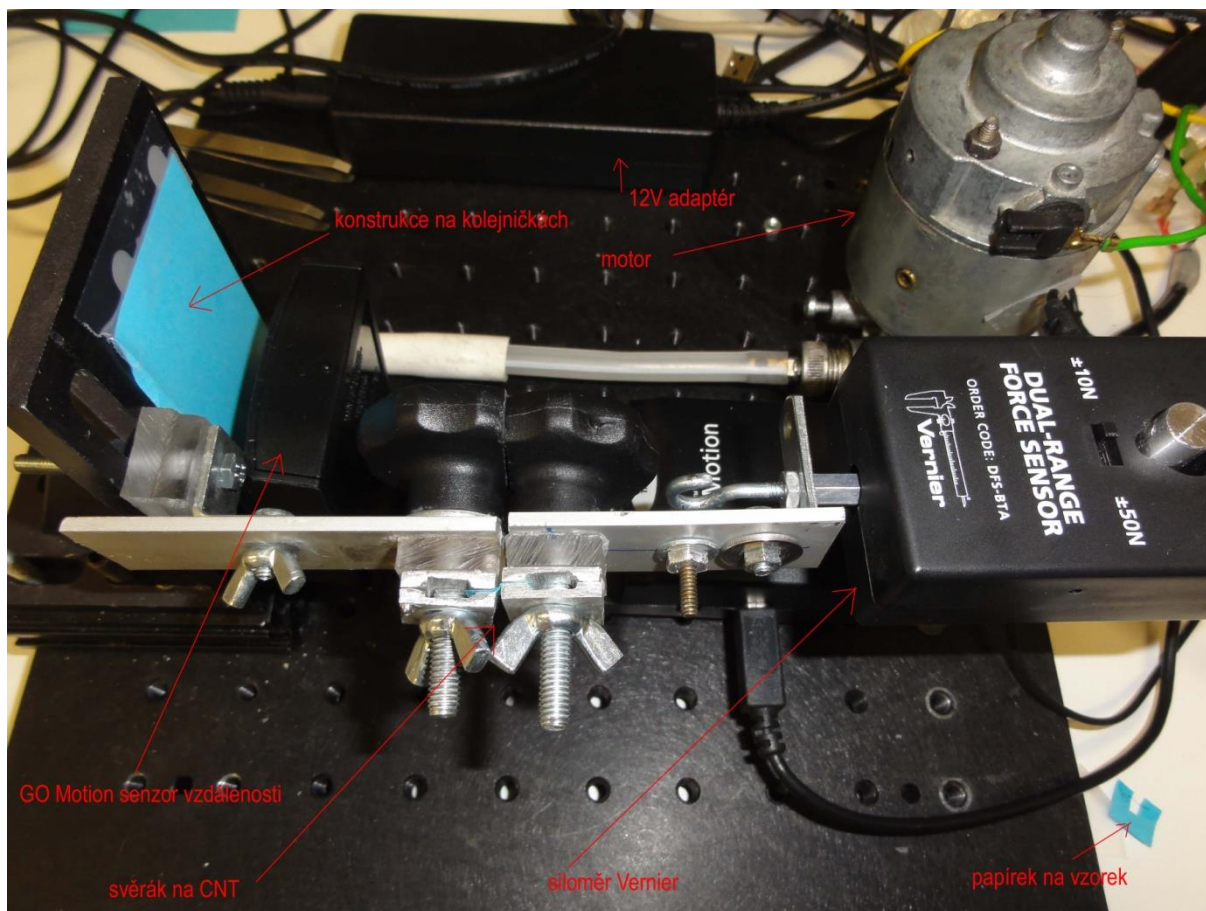


Obrázek 28. Vlevo les nanotrubiček, vpravo na sebe navázané MWCNT do vlákna s průměrem jednotlivých trubiček 50 nm a délkou až 1 mm.

Prvním krokem k získání vhodných CNT pro sestavení měřicí aparatury je vyseparování jednotlivých nanotrubiček se železitými částicemi ze svazků, ve kterých se po výrobě většinou nachází. V těchto svazcích drží pouze slabými Van der Waalsovými silami a tak by při napínání v předpokládané aparatuře nebyly zaručeny pevnostní kvality, jako u jednotlivých CNT. Klasicky se k separaci provádí chromatografické metody, viz např. Li, 2011. Testována byla separace pomocí ultrazvukové lázně a magnetické separace kovových nanotrubiček. Efektivnost této metody pro nanomateriály však zřejmě není vysoká. Dále byla uvažována možnost mechanické separace na základě odporových měření. Při postupném napínání svazku CNT a souběžném měření odporu by se měla dát identifikovat změna v počtu nanotrubiček. Elektrický odpor závisí především na poměru délky a průřezu vodiče. Struktura CNT svazku neodpovídá ideálnímu případu, který popisuje tento vztah. Závisí tedy i na průchodnosti elektronů a zřejmě i dalších faktorech. Pozvolným napínáním svazku dochází k postupné změně odporu, dokud nedojde k přetržení některých trubiček. Tento jev se dá registrovat jako náhlé prudké

zvýšení odporu. Dalším napínáním se tento proces opakuje s dlouhodobým postupným nárůstem odporu. Přetržení poslední trubičky je registrováno jako neměřitelný (nekonečný) odpor. Experimentálním opakováním tohoto postupu by se mohla dát vypočítat hodnota odporu odpovídající zhruba jedné CNT (nebo velmi malému množství.)

Pro získání jediné CNT ze svazku byla provedena příprava a první pokusy s odporovou metodou separace. Nejprve jsem vyvíjel jednoduchou konstrukci, na které by se daly provádět rezistenční a pevnostní zkoušky. Je tak možné zkusit odporovou metodu separace a zároveň studovat chování materiálu a závislost odporu na prodlužování CNT. Snímek vytvořené konstrukce je na obrázku 29. Jedná se v podstatě o svěrák, do kterého se umístí svazek nanotrubiček nalepený na ústřížek papíru. Levá část konstrukce je na kolejnicích a lze jí po nich s přesností na mikrometry posouvat. Pravá část konstrukce je napojená na siloměr od firmy Vernier. Dále je zde přístroj od stejné firmy sloužící k měření vzdálenosti. Tento přístroj je upevněn na podložce, na které celá konstrukce stojí a zaznamenává vzdalování levé části aparatury od pravé. Oba tyto přístroje jsou propojeny s počítačem, kde pomocí programu LoggerLite zapisují naměřená data a vykreslují do předem definovaného grafu poměr vzdálenosti a síly. Pohyb konstrukce na kolejnicích je poháněn jednosměrným motorem, získaným z hasičské sirény. Ten je napájený přes 12V adaptér z elektrické zásuvky. Odpor se na CNT měří multimetrem FLUKE 8846A.



Obrázek 29. Konstrukce sloužící k napínání CNT a sledování jejich mechanických a elektrických vlastností.

Během této fáze docházelo k postupnému zdokonalování konstrukce a adaptace pro práci s nanomateriály. Stále však nebylo docíleno potřebné přesnosti a jemnosti. Proto jsou provedená měření zatím spíše nepřesná a v této práci nebudou publikována.

Další postup

V dalších fázích studia bych rád na tuto rešerši navázal a do této problematiky více proniknul. Vzhledem k uvedeným výjimečným vlastnostem nanotrubiček se domnívám, že se skutečně jedná o jeden z materiálů budoucnosti. Nabízí se proto i jejich využití v geologických vědách. V plánu do případné diplomové práce bude pokusit se experimentálně ověřit, zda lze navrhovaný magnetometr zkonstruovat. Navázáním na tuto základní práci chci docílit přesnějších měření zlepšením konstrukčních prvků a metod. Například sestavením ovládání motoru konstrukce z počítače, čímž by bylo možné napínání usměrňovat dle potřeby a zároveň přesněji měřit prodlužování CNT. Dále zhotovením drobných svěráků na bázi pinzety, které by stávající nahradili, a bylo by možné pracovat ještě v menším měřítku. Případně testovat odporovou metodu na vyseparovaných trubičkách, které budou na koncích napařeny vzácným kovem k podkladu. Zároveň je potřeba podrobnější studium grafenových nanomateriálů, porovnávání rozdílných fyzikálních a chemických vlastností SWCNT a MWCNT. Jedním z vedlejších cílů je samotná výroba nanotrubiček.

ZÁVĚR

V této pilotní práci jsem získal podklady a přehled pro další pokračování v problematice grafenových nanomateriálů a magnetizmu hornin, což byl hlavní cíl. Vyzkoušel jsem si praktické zacházení s nanomateriály, jako separaci, zkoušky napětí, či pozorování svazku CNT pod různými mikroskopy. Již prvními experimenty se potvrdilo, že práce s nanotrubičkami je poměrně náročná a proto bude další praktická část komplikovaná. Na základně prvních experimentálních měření jsem vlivem nepřesností nedospěl k žádnému jednoznačnému závěru, ale jednalo se pouze o podružnou a doplňující část této práce. Úspěšně jsem aplikoval metodu magnetické inverze na Čeljabinský meteorit, což považuji za přínosné pro zpřesnění měření magnetických vlastností hornin.

Sestavení magnetometru z uhlíkových nanotrubiček by mělo pro magnetometrii přínos. V dalších fázích studia bych rád tento projekt dovedl do finálního stádia. Je potřeba vzít v potaz, že se jedná pouze o ideu, která používá základní fyzikální principy a teoretické předpoklady. Takže je možné, že se třeba sestavení magnetometru nepodaří. Jedná se však o natolik zajímavý materiál k dalšímu využití a zkoumání, že je smysluplné v této nelehké práci pokračovat.

Literatura

Ando, Y., Zhao, X., Sugai, T., Kumar, M.: Growing Carbon Nanotubes, Review Feature, Materials today, Vol. 22, p. 22 – 29, 2004.

Baughman R.H. et al „Carbon Nanotube Actuator“, Science, 284, 1999, str. 1340.

Bloxham J. a Gubbins D., 1989: *The evolution of the Earth's magnetic field.* - Scientific American, 261, 30–37.

Bochníček J., Hejda P., 2004. *Magnetické pole Země a kosmické počasí*, Československý časopis pro fyziku., č. 4, s. 200.

Boyd, T. 2003. *Introduction to Geophysical Exploration: Fluxgate magnetometer.* [online], [cit. 2014-04-04]. Dostupné z: <http://galitzin.mines.edu/INTROGP>

Bruice P. Y., 2004. *Organic Chemistry 4th Edition.* Pearson Prentice Hall.

Campbell, Wallace H.. *Introduction to Geomagnetic Fields.* 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2003..

Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. Carbon. 2006;8:1624–1652. doi: 10.1016/j.carbon.2006.02.038.

Daenen, M., Fouw, R. D., Hamers, B., Janssen, P. G. A., Schouteden, K., Veld, M. A. J.: The Wondrous World of Carbon Nanotubes (a review of current carbon nanotube technologies), Eindhoven University of Technology, 2003, p. 89.

Daniš S., 2010-10-09 *Nobelova cena za fyziku - výzkum grafenu.* dostupné online fyzweb.cz/clanky/index.php?id=155 [cit. 2014-04-28]

Dunlop, D. J, Özdemir, Ö., 1997. *Rock magnetism: Fundamentals and frontiers.* Cambridge university press. 596 s.

Edelstein A. 2007. *Advances in magnetometry,* J. Phys.: Condens. Matter 19 165217

Evans M. J., Heller F., 2003. *Environmental Magnetism: Principles and Applications of Environmagnetics,* Academic Press–Elsevier, Amsterdam, 293s

Geim A. K. and Novoselov K. S., 2007. The rise of graphene. Nature Materials. doi:10.1038/nmat1849

Glatzmaier G.A. a Roberts P.H. (1997): *Simulating the geodynamo.* - Contemporary Physics, 38(4), 269–288.

Gogotsi, Y.: Carbon Nanomaterials, USA, 2006, ISBN 0-8493-9386-8, p. 326.

Gohier, A., Ewels, C. P., Minea, T. M. and Djouadi, T. M.: Carbon Nanotube Growth Mechanism Switches From Tip- to Base-growth With Decreasing Catalyst Particle Size, *Carbon*, Vol. 46, No. 10, 2008, p. 1331 – 1338.

Grady P. B., 2001. *Carbon nanotube-polymer composites: manufacture, properties and applications*. Hoboken, N.J.: Wiley, 339. ISBN 9781118084366

Gruntorád J., Marek F., Mareš S., Matolín M., Skopec J., 1985. *Principy metod užitých geofyziky*, SNTL Praha, 190s

Haddon R. C., J. Sippel, A. G. Rinzler, and F.Papadimitrakopoulos. *Purification and Separation of Carbon Nanotubes*. *MRS Bulletin*. 2014, s. 252

Harris P. J., 2009. *Carbon nanotube science: synthesis, properties and applications*. Cambridge University Press, 301s

Heyrovská, R. (2008). Atomic Structures of Graphene, benzene and Methane with Bond Lengths as Sum of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon. p. 4.

Hirsch, A. 1994. *The Chemistry of the Fullerenes*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart,

Iijima, S. et al. 1991. *Helical microtubules of graphitic carbon*. *nature* 354, no. 6348, 56-58.

J.-P. Cleuziou et al., (2006), *Carbon nanotube superconducting quantum interference device* *Nat. Nanotechnol.* 1, 53

Jakubinek M. B., M. A. White, G. Li, C. Jayasinghe, W. Cho, M. J. Schulz, V. Shanov, Thermal and electrical conductivity of tall, vertically aligned carbon nanotube arrays. *Carbon* 48(13), 3947–3952 (2010)

Jankowski J. and Sucksdorff Ch. 1996. *IAGA GUIDE FOR MAGNETIC MEASUREMENTS AND OBSERVATORY PRACTICE*. Warsaw: International Association of Geomagnetism and Aeronomy. p. 51. ISBN 0-9650686-2-5

Kaizr V., 2004. Výzkum ionosféry. *Aldebaran Bulletin* [online]., roč. 2, č. 24 [cit. 2014-05-05]. ISSN 1214-1674. (http://www.aldebaran.cz/bulletin/2004_24_son.html)

Kam N.W.S. „*Carbon Nanotubes as Multifunctional Biological Transporters and Near-infrared Agents for Selective Cancer Cell Destruction*“, *PNAS*, 102, 2005, str. 11600.

Kapička, A., Petrovský, E. 2004. *Magnetismus hornin a jeho aplikace při studiu znečištění životního prostředí*. *Československý časopis pro fyziku*. roč. 54, č. 4, s. 240-243. ISSN 0009-0700.

Kim H. , W. Sigmund / *Carbon* 43 (2005) 1743–1748

Kletetschka, Gunther, Schnabl Petr, Šifnerová Kristýna, Tasáryová Zuzana, Manda Štěpán a Pruner Petr. Magnetic scanning and interpretation of paleomagnetic data from Prague Synform's volcanics. *Studia geophysica et geodaetica*. 2013, roč. 57, č. 1, s. 103-117.

Komarov, F. F., Mironov, A. M.: *Carbon Nanotubes: Present and Future, Physics and chemistry of solid state*, Vol. 5, No. 3, 2004, p. 411 – 429.

Košťálová, E.: Uhlíkové nanotrubic (Syntéza-výroba, vlastnosti a uplatnění), NANOTEX, prezentace č.3, KNT, FT, TU Liberec, p. 32.

Krs M. 1969: *Paleomagnetismus*. - Knih. Ústř. Úst. Geol., sv. 40, 202 s.

Kumar, Mukul. Carbon nanotube Synthesis and Growth Mechanism. *Carbon Nanotubes – Synthesis, Characterization, Applications*. Dr. Siva Yellampalli (Ed.). InTech, 2011. ISBN: 978-953-307-497-9.s. 147-170

Lee Jae-Ung, Duhee Yoon, Hyeonsik Cheong *Estimation of Young's Modulus of Graphene by Raman Spectroscopy* Nano Letters 2012 12 (9), 4444-4448

Li Hongbo and Qingwen Li (2011). Selective Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes in Solution, *Electronic Properties of Carbon Nanotubes*, Prof. Jose Mauricio Marulanda (Ed.), ISBN: 978-953-307-499-3, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/electronic-properties-of-carbon-nanotubes/selectiveseparation-of-single-walled-carbon-nanotubes-in-solution>

Lima, E. A., B. P. Weiss, L. Baratchart, D. P. Hardin, and E. B. Saff (2013), Fast inversion of magnetic field maps of unidirectional planar geological magnetization, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 118, 2723–2752, doi:10.1002/jgrb.50229.

Lowrie, W., 2007. *Fundamentals of Geophysics*. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 354s.

Macintyre S. A., 1999. *Magnetic Field Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook*

Mareš S., 1990. *Úvod do užití geofyziky: celostátní vysokoškolská učebnice pro studující přírodovědeckou fakultu studijních oborů 12-geologické vědy*. 2. přeprac. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 677 s. ISBN 80-03-00427-6.

Maus S. 2006: *Geomagnetism*. ON LINE dostupné <http://info.geomag.us/lithosphere.html> [cit. 2014-03-05]

Müller K., Okál M., Hofrichterová L., 1985. *Základy hornické geofyziky*. 1. vydání. Praha: SNTL. 220 s.

O'Reilly W. 1989. *Rock and Mineral Magnetism*. Springer, 220s, 1468484680, 9781468484687

Parkinson W. D. 1983. *Introduction to Geomagnetism*. Elsevier, 433s. 0444007733, 9780444007735

Prnka, T., Šperlink, K.: *Bionanotechnologie, Nanobiotechnologie, Nanomedicína*, vyd. Repronis, 9/2006, Ostrava, ISBN 80-7329-134-7, p. 177.

Ripka P., 2001. *Magnetic sensors and magnetometers*, Artech House, 494s

Ruoff, R. S., Qian, D., Liu, W. K.: Mechanical Properties of Carbon Nanotubes: Theoretical Predictions and Experimental Measurements, *C. R. Physique* 4, 2003, p. 993 – 1008.

Saito R., 1998. *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press. 1860942237, 9781860942235 259s

Schnabl P., 2012. *Paleomagnetismus a magnetomineralogie hornin Českého masivu a tethydní oblasti*. MS Diplomová práce, PŘF UK, Praha, 76 str.

Schulenburg, M. 2007. Nanotechnologie Inovace pro zítřejší svět 2007. Dostupné online

Sinnott, S. B., Andrews, R., Qian, O., Rao, A. M., Mao, Z., Dickey, E. C. and Derbyshire, F.: Model of Carbon Nanotube Growth Through Chemical Vapor De-position, *Chemical Physics Letters*, Vol. 315, No. 1–2, 1999, p. 25 – 30.

Snášelová, H.: Nanokompozit na bázi PVAc/MWNT připravený metodou roztoko-vé polymerace, příprava nanovláken technologií elektrospinning, Diplomová prá-ce, FT UTB Zlín, 2008, p. 106.

Tan, X., J. Wu, et al. (2013). "Nanoindentation models and Young's modulus of monolayer graphene: A molecular dynamics study." *Applied Physics Letters* 102(7): 071908-071908-071904.

Verdejo R., M. Mar Bernal, Laura J. Romasanta and Miguel A. Lopez-Manchado *Graphene filled polymer nanocomposites* Received 17th August 2010, Accepted 27th September 2010 DOI: 10.1039/c0jm02708a

Wilder, J. W. G., Venema, L. C., Rinzler, A. G., Smalley, R. E., Dekker, C.: Electronic Structure of Atomically Resolved Carbon Nanotubes, *Nature*, Vol. 391, No. 6662, p. 59 – 62, 1998.

Wong S.S et al „Covalently Functionalized Nanotubes as Nanometre-sized Probes in Chemistry and Biology“, *Nature*, 394, 1998, str. 52

Wong S.S et al „Covalently Functionalized Nanotubes as Nanometre-sized Probes in Chemistry and Biology“, *Nature*, 394, 1998, str. 52

Zhifeng, Lan, Yucheng, Wang, Yang Aligned Carbon Nanotubes Physics, Concepts, Fabrication and Devices Series: NanoScience and Technology Ren, 2013, XVI, 299 p.

BBC.com <http://www.bbc.com/future/story/20120817-space-elevators-going-up> [cit. 2014-05-16]

Statnice.janbok.cz <http://www.statnice.janbok.cz/images/1/15/Magneticke-usporadani.png> [cit. 2014-05-16]