

zkoumanému druhu materiálu a právě studovanému degenerativnímu procesu. Důsledkem této adaptivnosti je pak selektivní citlivost měření a – srovnáme-li naše měření s tradičním způsobem magnetické charakterizace materiálů – velmi praktické a žádoucí snížení potřebné úrovně magnetizace vzorku pro jeho dostatečnou charakterizaci. Vývoj nedestruktivního magnetického adaptivního testování podnítl širokou mezinárodní spolupráci a opírá se o získané finanční grantové podpory.

Posledním okruhem výzkumů, které mají - pro leckoho možná překvapivě - velice blízko k problematice magnetizačních procesů ve feromagnetikách, je studium magnetických vlastností a magnetizačních procesů v supravodičích. Také vás přivádějí v úžas kouzelnické triky s levitací? Vznášet se volně ve vzduchu je fascinující. Kromě ptáků se však dnes může vznášet ve vzduchu třeba i magneticky levitující vlak. V Japonsku takový vlak dosáhl na testovací trati rekordní rychlosti 560 km/hod. Jeho klasické supravodivé cívky musejí být chlazeny drahým kapalným heliem (4,2 K). V Číně byla nedávno otevřena testovací trasa magneticky levitujícího vlaku využívajícího vysokoteplotních supravodičů. Jako chladivo mu tedy stačí mnohem levnější kapalný dusík (77 K).

S pozoruhodnou vlastností supravodičů vést za nízkých teplot beze ztrát obrovské elektrické proudy souvisí i možnost tyto proudy do supravodivého bloku vhodným procesem naindukovat a díky velmi vysokému magnetickému poli tohoto proudu tak vytvořit trvalý - permanentní magnet. Při magnetování vniká magnetické pole do supravodivého materiálu ve formě tzv. vortexů. To jsou jakési kapiláry o průměru několika nanometrů, nesoucí po jednom kvantu magnetického toku.

Abyste supravodič projevoval magnetické vlastnosti, je nutné uvnitř vzorku vytvořit co největší gradient magnetického pole, tedy hustoty vortexů. V tzv. supravodičích II. druhu je možné gradient vytvořit

zachycováním vortexů na poruchách supravodivé mříže. Čím efektivnější je upínání vortexů na poruchách, tím lepší je supravodivý permanentní magnet. Upínací schopnost poruch se mění s teplotou a velikostí vnějšího magnetického pole a charakter tokočar rovněž závisí na magnetickém poli, teplotě, typu materiálu i tvaru vzorku. Díky vrstevnaté struktuře kyslíčnickových, tzv. vysokoteplotních supravodičů se setkáváme i s dvourozměrnými vortexy, „koláčky“ svázanými mezi sebou relativně volně do řetězců. Ty pochopitelně interagují se záchytnými centry zcela jinak než vortexy ve formě tuhé dlouhé kapiláry. Popsat takové interakce teoreticky i experimentálně v celé šíři je velmi složitý úkol, na kterém spolupracujeme s řadou zahraničních pracovišť [V. Zablotskii, M. Jirsa, P. Petrenko, Phys. Rev. B **65**, 2245081 (2002)].

V poslední době se naše supravodivá skupina podílela na objevu velmi jemné upínací struktury ve formě lamel mezi hranicemi krystalového dvojčatění v supravodiči  $(\text{Nd}_{0,33}\text{Eu}_{0,38}\text{Gd}_{0,28})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Hranice dvojčatění představují téměř dokonalou překážku pro pohyb vortexů a ty se pak tedy mohou pohybovat jen podél těchto hranic. Pokud se mezi hranicemi vyskytuje další upínací struktura, dojde k omezení pohyblivosti i ve směru podélném a vortexy jsou znehybněny až do velmi vysokých magnetických polí. Nově objevené lamely představují rovinné sítě nanoskopických oblastí s chemickým složením slabě se lišícím od okolní supravodivé látky. Hranice použitelnosti supravodiče v magnetickém poli se vlivem této upínací struktury při 77 K posunula z 5 T až na 15 T.

Na všech výše uvedených aktivitách oddělení magnetismu Fyzikálního ústavu se mohou podílet a podílejí studenti jak z vysokých škol, tak i doktorandi z Čech i ze zahraničí. Velmi rádi mezi sebou uvítáme nové tváře, které zajímá výzkum perspektivních materiálů a metod pro budoucí nevídané aplikace.

## DIELEKTRIKA

*Jan Petzelt, Milada Glogarová*

Vznik Oddělení dielektrik lze datovat již do října 1953. Tehdy se oddělení, čítající pouze dva začínající aspiranty Jana Fouska a Václava Janovce pod vedením pozdějšího profesora na MFF UK Josefa Beneše, začalo zabývat v té době novým a exotickým druhem dielektrik - feroelektrickými látkami. Tato tematika, navržená prof. Václavem Petržilkou,

se ukázala být velice zajímavá a různorodá a dominuje v oddělení až do dnešního dne.

Feroelektrický jev, tj. nenulová spontánní elektrická polarizace, kterou lze převracet vnějším elektrickým polem (tzv. přepolarizace), byl objeven už v roce 1920 americkým fyzikem českého původu Josephem Valaskem na krystalech Seignettovy soli.

Obor feroelektrik se však začal ve světě rozvíjet právě v padesátých letech, kdy se začínaly rýsovat možné aplikace. Od té doby došlo k obrovskému rozvoji teoretických představ o příčinách feroelektrického jevu, metodik jeho zkoumání v nejrůznějších, často velice odlišných materiálech, i k pokroku v technologiích jejich přípravy. V souvislosti s velkým rozvojem technologií tenkých vrstev tak dochází v posledních letech k využití přepolarizace ve feroelektrických vrstvách při vývoji nových trvalých (non-volatile) počítačových pamětí. Kromě toho je např. v mikroelektronických aplikacích využívána i anomálně vysoká dielektrická permitivita, která u feroelektrik ještě roste (podle Curieova-Weissova zákona) v blízkosti teploty feroelektrického fázového přechodu, tj. přechodu do paraelektrické fáze, při němž vymizí spontánní polarizace.

Studium feroelektrických látek v Oddělení dielektrik v průběhu padesáti let několikrát významně posunulo přední linii světového výzkumu v tomto oboru. Dlouhodobě se dařilo připravovat vlastní vzorky feroelektrických krystalů, což umožňovalo prioritu v získávání výsledků a dobré postavení v mezinárodní spolupráci. V prvním desetiletí se výzkum pod vedením J. Fouska soustředil na předtím nedávno objevené feroelektrikum, titaničitán barnatý  $\text{BaTiO}_3$ . Ten je dodnes aktuální nejen pro své aplikace využívající výrazného fotorefrakčního jevu, ale i pro unikátní a stále ne plně pochopené fyzikální vlastnosti. Mezi ně patří zejména silně anharmonická krystalová mřížka, v níž ionty Ti jsou v paraelektrické fázi do jisté míry neuspořádané, s čímž souvisí složité a nezvyklé dielektrické chování. Na monokrystalech  $\text{BaTiO}_3$ , které připravoval technolog Hanuš Arend, studovali jeho kolegové

feroelektrickou doménovou strukturu, příspěvek doménových stěn k permitivitě, optické vlastnosti a přepolarizaci.

Mikroskopická příčina feroelektrického stavu nebyla v padesátých letech ještě dostatečně objasněna, přestože již roku 1949 Fröhlich a Ginzburg nezávisle upozornili na to, že vysoká statická permitivita může být důsledkem nízké frekvence příčného optického kmitu mřížky. Tuto myšlenku rozvinuli počátkem šedesátých let nezávisle Anderson a zejména Cochran, kteří prokázali souvislost feroelektrického fázového přechodu s existencí měkkého módu kmitů mřížky. Pokles frekvence tohoto fononového módu s klesající teplotou vede k nestabilitě struktury krystalu a posléze k její změně ze struktury paraelektrické do feroelektrické. Teoretici oddělení Václav Janovec a Vladimír Dvořák pak potvrdili tuto teorii výpočtem frekvencí optických vibračních módů v  $\text{BaTiO}_3$  [V. Dvořák, V. Janovec, Czech. J. Phys. B **12**, 461 (1962)]. Připomeňme, že dlouhé výpočty se tehdy prováděly na elektrických kalkulačkách, v jejichž útroběch rachotily otáčející se soustavy koleček.

V šedesátých letech se Oddělení dielektrik věnovalo již převážně výzkumu vodorozpustných krystalů rodiny síranu triglycinia (TGS), dalšího tehdy objeveného feroelektrika. Zájem o tento materiál vzbudil typ fázového přechodu v TGS, který je na rozdíl od přechodu v titaničitánu barnatém druhého druhu. I tento materiál našel v průběhu dalších let uplatnění. Díky výborným pyroelektrickým vlastnostem jsou tenké krystaly TGS nyní běžně využívány jako čidla k detekci infračerveného (IČ) záření ve spektrometrech, kde je potřeba maximální citlivosti. Pěstování početné řady feroelektrických krystalů z vodných roztoků (např. TGS, TGFB,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) a jejich deuterovaných verzí, dále langbeinitů, vínanu litno-thalného, schultenitu  $\text{PbHPO}_4$ ,  $\text{CsCuCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  aj.) dominovalo v technologickém programu vedeném Bohuslavem Březinou až do počátku devadesátých let. V oddělení pečlivě opatrujeme sbírku krystalů připravených v průběhu let, které návštěvníky dodnes překvapují svojí dokonalostí i velikostí dosahující až stovek  $\text{cm}^3$  (obr. 1). Převážná část fyzikálního výzkumu v oddělení se tradičně týkala studia dielektrických vlastností a doménových struktur feroelektrických krystalů. Např. pro zviditelnění domén s různým směrem polarizace vypracovala Milada Glogarová originální metodiku, která byla na rozdíl od běžného leptání nedestruktivní.

Významnou událostí na počátku šedesátých let byl objev nového jevu na krystalech TGS, na jehož základě navrhl Antonín Glanc nový elektronický prvek TANDEL (Temperature Autostabilizing Nonlinear Dielectric Element). Jeho principem je výrazná teplotní závislost dielektrických ztrát v okolí feroelektrického fázového přechodu, která ve střídavém



1/ Monokrystal síranu triglycinia (TGS) vypěstovaný z vodného roztoku metodou snižování teploty B. Březinou a M. Havránkovou v r. 1970. Krystal rostl po dobu pěti měsíců.

elektrickém poli automaticky udržuje prvek při konstantní teplotě těsně pod teplotou přechodu. Za účelem vývoje jeho elektronických aplikací bylo v r. 1962 pod vedením Zdeňka Málka zřízeno nové oddělení, které pak bylo v r. 1965 převedeno do Ústavu radiotechniky a elektroniky ČSAV. Mediální kampaň vyvrcholila v r. 1963, kdy Fyzikální ústav navštívil sám prezident Novotný. I když jev teplotní autostabilizace je fyzikálně zajímavý, byly oslavy předčasné. Z důvodů časových změn vlastností prvku byly aplikační naděje nereálné a TANDEL se komerčně neujal. Na počátku 70. let byly práce na této problematice zastaveny.



2/ J. Petzelt s historickým fourierovským spektrometrem RIIC FS620 z r. 1966 na dalekou IČ oblast, prvním v zemích tehdejšího socialistického tábora. (Převzato z časopisu Signál, 1982)

Dalším mezníkem v životě oddělení byla 1. mezinárodní konference o feroelektrické (IMF1) v Praze v r. 1966. Konferenci předsedal vedoucí oddělení J. Fousek, kterému se díky dobrým osobním kontaktům s některými koryfeji oboru podařilo prosadit její organizaci v Praze. Nabídka „pražské skupině“ uspořádat tuto konferenci odrážela mezinárodní prestiž oddělení. Ta se po úspěšném průběhu konference ještě podstatně zvýšila, což se projevilo početnými pozvánými pracovníků oddělení na dlouhodobé pobyty do zámoří na konci 60. a počátkem 70. let. V roce 1968 emigroval H. Arend, který se později též zasloužil o pozvání řady pracovníků oddělení na ETH v Curychu, kde se stal profesorem. Rozvoj oboru v Evropě inicioval vznik samostatných Evropských konferencí o feroelektrické. Na 1. evropskou konferenci v roce 1969 v Saarbrückenu bylo pozváno 9 pracovníků oddělení. Veškeré náklady pobytu hradili organizátoři konference. Až do pádu totality byla totiž plně hrazená pozvání ze Západu jedinou formou umožňující čilejší styk s cizinou, který samozřejmě pozitivně ovlivňoval i výběr tématiky dalšího výzkumu.

Teoretická předpověď existence měkkého módu vyvolala ve světě rychlý rozvoj spektroskopických metod, které si kladly za cíl tento mód detekovat. Ukázalo se, že fononový měkký mód existuje jen v případě tzv. posuvných (displacive) feroelektrik, kde para- i feroelektrická fáze jsou dobře strukturně uspořádány a změna struktury při přechodu spočívá v malých vysunutích atomů z jejich symetrických poloh. Oddělení v r. 1966 získalo jeden z prvních fourierovských spektrometrů na dalekou IČ oblast (obr. 2), na kterém se Janu Petzeltovi podařilo ověřit ideu měkkého módu v případě nového posuvného feroelektrika SbSI a později i na reprezentantu nové třídy tzv. nevlastních feroelektrik, molybdenanu gadolinitém  $Gd_2(MoO_4)_3$  (GMO). Fourierovská IČ spektroskopie se pak stala a dosud zůstává nejpłodnější experimentální metodikou v oddělení, měřeno počtem prozkoumaných materiálů i publikací. Období studia klasické feroelektriny padesátých a šedesátých let bylo uzavřeno sepsáním kvalitní monografie pro českou odbornou veřejnost [B. Březina, P. Glogar: Feroelektrika, Akademia 1973], dodnes používanou a ceněnou českými studenty tohoto oboru.

Nezvyklé dielektrické vlastnosti feroelektrického GMO, např. neplatnost Curieova-Weissova zákona a pouze malá dielektrická anomálie v okolí feroelektrického fázového přechodu, byly objeveny již v r. 1968 Annou Fouskovou při jejím pobytu v USA [L. E. Cross, A. Fousková, S. E. Cummins, Phys. Rev. Lett. **21**, 812 (1968)]. K možnosti existence podobného chování dospěl z úvah o změnách symetrie při fázových přechodech již v r. 1960 Indenbom, avšak korektní vysvětlení chování GMO termodynamickou teorií Landauova typu na základě teorie grup podal v roce 1971 V. Dvořák, který rovněž zavedl pro tyto materiály nyní běžně používaný pojem „nevlastní feroelektrika (*improper ferroelectrics*)“ [Ferroelectrics **7**, 1 (1974)]. Parametrem uspořádání v nevlastních feroelektrikách není polarizace, ale amplituda vlny výchylek atomů. Její zamrznutí pod fázovým přechodem vede k násobení počtu atomů v primitivní buňce a spontánní polarizace vzniká až sekundárně, nelineární vazbou s tímto parametrem. Chování některých dalších materiálů vedlo k zavedení pojmu pseudovlastních feroelektrik, u nichž je parametr uspořádání s polarizací vázán lineárně. V následujících letech provedl Dvořák analýzu chování řady dalších tehdy objevených nevlastních feroelektrik, za což mu roku 1975 byla udělena (ač nestraníkovi) individuální Státní cena.

V první polovině 70. let se pak naše experimenty soustředily zejména na charakterizaci nevlastních feroelektrik. M. Glogarová, František Smutný a Čestmír Koňák pod vedením J. Fouska studovali jejich dielektrické, optické (obr. 3) a elektrooptické vlastnosti, J. Petzelt daleká IČ spektra

a A. Fousková se věnovala kalorimetrickým studiím. Výsledky těchto experimentů byly úspěšně interpretovány pomocí termodynamické teorie Landauova typu, respektující symetrii zkoumaného krystalu. Vyjasnilo se, že feroelektrické přechody jsou jen specifickým případem obecnějších strukturních fázových přechodů, které lze klasifikovat podle symetrie parametru uspořádání nebo podle změny symetrie fází při přechodu. Naším příspěvkem do problematiky fázových přechodů byla obšírná klasifikace ekvitranslačních strukturních přechodů, tj. přechodů beze změny translační symetrie neboli beze změny počtu atomů v primitivní buňce. Práce na toto téma, ač publikována v národním časopise [V. Janovec, V. Dvořák, J. Petzelt, Czech. J. Phys. B **25**, 1362 (1975)], se stala jednou z nejcitovanějších prací oddělení. Další práce na téma strukturních fázových přechodů se týkaly analýzy anomálií nejrůznějších vlastností v okolí přechodů a jejich vzájemných korelací s využitím symetrických aspektů a to jak v konkrétních materiálech, tak i obecně. Např. Josef Holakovský [Phys. Stat. Sol. (b) **56**, 615 (1973)] navrhnul termodynamickou teorii fázových přechodů se dvěma spřaženými parametry uspořádání a V. Janovec [Ferroelectrics **20**, 137 (1978)] vypracoval obecnou teorii teplotních anomálií různých vlastností v blízkém okolí fázového přechodu, založenou na podmínkách stability krystalu. Jednalo se o nový obecnější přístup než poskytuje Landauova teorie fázových přechodů. Dvořák a Petzelt [J. Phys. C **9**, 1571 a 1587 (1976)] vypracovali termodynamickou teorii změn fononových módů v IČ a Ramanových spektrech indukovaných strukturními fázovými přechody a Fousek s Petzeltem [Phys. Stat. Sol. (a) **55**, 11 (1979)] provedli klasifikaci optických anomálií při strukturních fázových přechodech.

Od roku 1978 byl v Oddělení dielektrik studován nový typ feroelektrik s polarizací ve tvaru vlny s periodicitou nesouměřitelnou s mřížkovým parametrem. Podobně jako v jiných světových laboratořích se feroelektrika s nesouměřitelnou strukturou a fázové přechody do nesouměřitelně modulovaných struktur staly nosnou tematikou našeho výzkumu na řadu let. Parametr uspořádání je v tomto případě popsán vlnou charakterizovanou amplitudou i fází. Fluktuační okolo spontánních hodnot parametru, amplitudon a fázon, vznikající rozštěpením měkkého módu, představují nové specifické excitace nesouměřitelných fází. V. Dvořák se opět rychle ujal aktuálního tématu, vypracoval termodynamickou teorii nesouměřitelných fází a kromě jiného odvodil hojně citovaná výběrová pravidla pro aktivitu těchto excitací v IČ a Ramanových spektrech [V. Dvořák, J. Petzelt, J. Phys. C: Solid State Phys. **11**, 4827 (1978)]. Významným úspěchem bylo první pozorování módu z amplitudonové i fázonové větve



3/ Feroelektrické a zároveň feroelastické domény nevládního feroelektrika GMO pozorované v polarizačním mikroskopu na destičce (001). Obrázek představuje oblast cca 1,5 x 1,5 mm. (Podle B. Březiny, Čs. čas. fyz. A **27**, 363 (1977))

excitací v IČ oblasti spektra, které se podařilo ve spolupráci s Laboratoří submilimetrové spektroskopie v Ústavu obecné fyziky v Moskvě na krystalu  $K_2SeO_4$ . Moskevská laboratoř vyvinula unikátní spektrometr na submilimetrovou a milimetrovou oblast spektra (obor vlnových délek 3-30  $cm^{-1}$ ) na bázi laditelných monochromatických oscilátorů se zpětnou vlnou. Velice plodná spolupráce s touto laboratoří při výzkumu řady krystalů byla v r. 1981 odměněna společnou Cenou ČSAV a AV SSSR (J. Petzelt, G. V. Kozlov a A. A. Volkov). Spolupráce pak úspěšně pokračovala dále, přežila i změny po r. 1989 a pokračuje v poněkud méně intenzivní formě dodnes.

V následujících letech jsme nesouměřitelné struktury studovali i na dalších krystalech typu  $A_2BX_4$  vypěstovaných v oddělení, např.  $Rb_2ZnCl_4$  a  $Rb_2ZnBr_4$ . Zkoumali jsme dielektrické a optické vlastnosti a vypracovali teorii tzv. diskomensurací, tj. úzkých oblastí s prudkou změnou fáze strukturní modulace. Tyto oblasti, které leží mezi širšími kvazisosouměřitelnými oblastmi, představují analogie doménových stěn pod teplotou fázových přechodů. Z tohoto hlediska je zajímavý zejména tzv. uzávěrový (lock-in) přechod mezi nesouměřitelnou a nízkoteplotní souměřitelnou feroelektrickou fází a vznik normální doménové struktury z diskomensurací [V. Janovec, V. Dvořák, Ferroelectrics **66**, 169 (1986)].

V roce 1980 se na návrh V. Janovce začala M. Glogarová zabývat výzkumem feroelektrických kapalných krystalů, který se pak stal velice úspěšnou tematikou oddělení. Do výzkumu se zapojil tehdejší doktorand Jiří Pavel, který však po

dokončení aspirantury brzy natrvalo odešel na univerzitu v Amiens ve Francii, a Lubor Lejček, odborník na teorii poruch v krystalové mřížce, který přešel z Oddělení kovů. Zkušenosti L. Lejčka byly cenné při řešení mnoha otázek, v nichž poruchy ve struktuře kapalných krystalů hrály značnou roli.

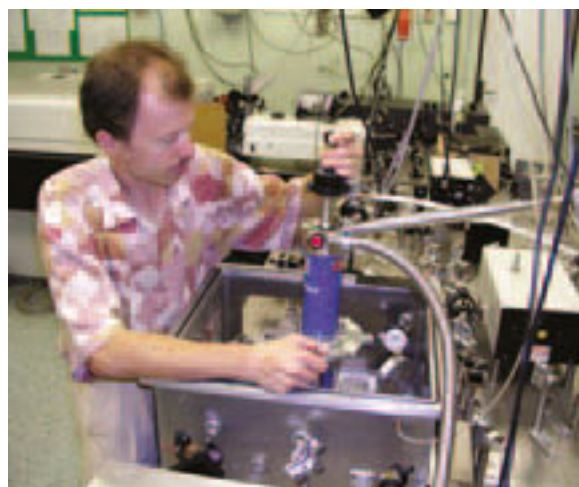
V té době byl znám jediný kapalný krystal vykazující feroelektrickou fázi (DOBAMBC) objevený v r. 1975. V literatuře byla popsána struktura této fáze a vypracována teorie jejího chování v elektrickém poli a teorie feroelektrického fázového přechodu. Tehdy se zdálo, že v tomto oboru je vše víceméně jasné. Naše studium však brzy ukázalo, že dosavadní představy o struktuře a teoretický model chování feroelektrické fáze v elektrickém poli jsou natolik zjednodušené, že neodpovídají skutečnosti. Dochází k tomu proto, že struktura v reálném vzorku je zásadním způsobem ovlivněna povrchem vzorku. Na rozdíl od původních představ, i přepolarizace v elektrickém poli je rozhodujícím způsobem ovlivněna chováním lineárních strukturálních poruch v blízkosti povrchu vzorku. Tyto poruchy jsou analogií diskomensurací v pevných nesouměřitelných feroelektrikách. Naše zjištění byla natolik převratná, že zpočátku byly potíže s jejich publikací. Následující publikace [např. M. Glogarová, L. Lejček, J. Pavel, V. Janovec, J. Fousek, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **91**, 309 (1983)], v nichž výsledky pozorování byly navíc podepřeny teoretickým modelem, byly pak hojně citovány a dnes tyto výsledky patří ke klasickým poznatkům v oboru.

Naše další studium kapalných krystalů vycházelo z tradic a zkušeností oddělení. Týkalo se převážně dielektrických vlastností, které odrážejí hlavní aspekty feroelektrických materiálů. Podobně jako u pevných feroelektrik i zde se vyskytuje měkký mód zodpovědný za feroelektrický fázový přechod, ale na rozdíl od pevných feroelektrik není fononového, ale difuzního charakteru. Má proto o mnoho řádů nižší charakteristickou frekvenci, a dá se tedy snadno detekovat v radiofrekvenčním oboru. Ve feroelektrické fázi, která má nesouměřitelnou strukturu podobně jako některá pevná feroelektrika, existuje rovněž nízkofrekvenční fázon, tzv. Goldstoneův mód. Naším přínosem v této oblasti bylo prokázání a rovněž teoretické vysvětlení (za přispění Ivana Rychetského) skutečnosti, že dielektrické vlastnosti a parametry obou módů výrazně závisejí na tloušťce vzorku. Tyto vlastnosti, které jsou důsledkem povrchového zakotvení molekul, jsme ověřili na řadě různých kapalně-krytalických materiálů.

Od počátku devadesátých let, zprvu pod vedením V. Dvořáka a od r. 1993, kdy se stal ředitelem FZÚ, pod vedením J. Petzelta, došlo v oddělení k významným personálním i tématickým změnám. Oddělení bylo posíleno skupinou zabývající se Ramanovým

rozptylem světla (Ivan Gregora, Vladimír Vorlíček), která přešla i s příslušnou aparaturou z pracoviště v Cukrovarnické ulici. V roce 1995 se podařilo zakoupit femtosekundový Ti-safírový a Nd:YAG laser, což byly zárodky nově vyvíjených aparatur pro časově rozlišenou terahertzovou (THz) spektroskopii a generaci druhé harmonické. Aparatura pro generaci druhé harmonické, sestavená a provozovaná Janem Kroupou, umožňuje velice citlivé měření tohoto signálu na nejrůznějších typech materiálů (prášcích, krystalech, keramikách, sklech, kapalných krystalech i roztocích) v širokém rozsahu teplot i s elektrickým předpětím.

Aparatura časově rozlišené THz spektroskopie světové úrovně (obr. 4) je v současnosti nejmodernější aparaturou v oddělení. Pod vedením Petra Kužela je též součástí Výzkumného centra struktury a dynamiky komplexních molekulových systémů a biomolekul. V roce 2001 byla doplněna optickým zesilovačem femtosekundových pulzů, který umožnil získat pulzy o délce 40-50 fs, vlnové délce 800 nm a špičkovém výkonu 25 GW, a dále parametrickým zesilovačem, který umožňuje frekvenční ladění zesílených pulzů ve viditelné, blízké ultrafialové a blízké IČ oblasti. Při experimentech dopadají intenzivní optické pulzy na emititor, který generuje THz pulzy, což jsou pikosekundové nebo i kratší elektromagnetické zázněje s velmi širokým spektrem v oblasti milimetrových a submilimetrových vlnových délek. Jako emitory lze použít např. polovodičové destičky pod vysokým napětím nebo nelineární optické krystaly. THz pulzy se dále šíří v evakuovaném prostoru, kde procházejí či se odrážejí od vzorku. Nakonec dopadají na senzor, což je opět nelineární optický krystal, který umožňuje změřit celý časový průběh elektrického pole těchto pulzů a tudíž jej fázově citlivě detekovat. Studovaný



4/ P. Kužel se vzorkovým prostorem moderního laboratorního spektrometru pro časově rozlišenou THz spektroskopii s kryostatem. Uvedeno do provozu v r. 2003.

vzorek se může nacházet v základním stavu nebo v stavu excitovaném pomocí intenzivního laditelného optického pulzu - jedná se pak o studium dynamiky systémů po fotoexcitaci. Tyto fotoexcitační experimenty byly použity jednak ke studiu ultrarychlé dynamiky nositelů náboje v polovodičích [H. Němec, F. Kadlec, P. Kužel, J. Chem. Phys. **117**, 8454 (2002)], jednak ke studiu relaxace molekulárních excitací v roztocích ve spolupráci s teoretickou skupinou Pavla Jungwirtha z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR. Aparatura též umožňuje detekovat měkké módy v řadě feroelektrických krystalů, keramik i tenkých vrstev, v současnosti jak transmisním tak i reflexním měřením včetně fáze. Předností je přitom napojení (se spektrálním překryvem) na fourierovskou spektroskopii v oboru vyšších IČ vlnočtů. Tě se již léta úspěšně věnují Vladimír Železný a Stanislav Kamba. Naše laboratoř je nyní vybavena dvěma univerzálními spektrometry pro celou IČ oblast BRUKER IFS113v s možností transmisních i reflexních měření. Při interpretaci kombinovaných výsledků měření využíváme naší bohaté zkušenosti s fyzikou jevů v daleké IČ oblasti.

V průběhu let jsme standardní dielektrická měření automatizovali (M. Savinov, V. Škarda) a rozšířili na oblast vyšších frekvencí. Zásluhou Vlastimila Koukala se podařilo zachránit a levně odkoupit z rušeného VÚEK Hradec Králové aparaturu pro rezonanční dutinové měření komplexní dielektrické permitivity mikrovlnných keramik v oboru 8-12 GHz s vlnovodovou technikou. Později jsme přikoupili impedanční analyzátor AGILENT pracující v oblasti 1 MHz-1,7 GHz. V současnosti je možné pod vedením Viktora Bovtuna provádět dielektrická měření od 100 Hz do 1,7 GHz spojitě a v oboru 8-12 a 30-40 GHz na diskretních frekvencích. Od 150 GHz (tj.  $5 \text{ cm}^{-1}$ ) výše lze pak použít terahertzovou a ještě výše (od cca 500 GHz či  $16 \text{ cm}^{-1}$ ) fourierovskou IČ spektroskopii. Tím jsme dosáhli toho, že experiment pokrývá téměř spojitě 12 řádů frekvence v širokém rozmezí teplot od teploty kapalného helia do  $\sim 1000 \text{ K}$ , čímž se naše pracoviště stalo zcela unikátním v oboru feroelektrik. V současné době se zaměřujeme zejména na dielektrickou odezvu materiálů s vysokou permitivitou a vysokými ztrátami, ve kterých jsou vysokofrekvenční měření zvláště obtížná. Takové materiály (např. tzv. relaxační feroelektrika (relaxor ferroelectrics) či dopovaná incipientní (počínající) feroelektrika) se vyznačují zpravidla velice složitou dielektrickou disperzí v celém zmíněném oboru. K jejímu pochopení je potřeba jednotné vyhodnocování a interpretace celých dielektrických spekter až do IČ oboru v závislosti na teplotě. V tomto směru rozvíjí I. Rychetský i nové teoretické přístupy založené na termodynamických úvahách a efektivní dielektrické odezvě nehomogenního prostředí [např. I. Rychetský, J. Petzelt, T. Ostapchuk, Appl. Phys.

Lett. **81**, 4224 (2002)]. Relaxační feroelektrika jsou v současnosti středem pozornosti nejen pro své unikátní dielektrické vlastnosti, ale i pro své vysoké akusto-elektrické koeficienty s velkými aplikačními možnostmi.

Jako velmi důležitý doplněk širokopásmové dielektrické spektroskopie se uplatňuje Ramanova spektroskopie, která byla v r. 1999 významně obohacena zakoupením mikroramanovského spektrometru RENISHAW, umožňujícího velice operativní snímání spekter s prostorovým rozlišením cca  $2 \mu\text{m}$ . V kombinaci s IČ spektroskopii tato metodika umožňuje pak mnohem bohatší a spolehlivější interpretaci fononových spekter. Po přístupu ČR do mezinárodního centra Laueho-Langevina (ILL) v Grenoblu v r. 1998 využíváme též tamější špičkové aparatury pro nepružný rozptyl neutronů, což je nejuniverzálnější technika pro výzkum dynamiky mřížky. Zde dosahujeme vynikajících výsledků zejména díky Jiřímu Hlinkovi, jehož početné práce zejména v oboru excitací v nesouměřitelných fázích [např. J. Hlinka, J. Petzelt, B. Březina, R. Currat, Phys. Rev. B **66**, 132302 (2002)] dosáhly mimořádného ohlasu. O prestiži J. Hlinky získané v ILL svědčí to, že se přes své mládí stal členem mezinárodní komise pro výběr návrhů na experimenty realizované v ILL.

Materiálový výzkum v oddělení se po devadesátém roce rozšířil o další typy materiálů bližších praxi, o keramiky, tenké vrstvy a skla. Spektroskopická měření na těchto materiálech vyžadují nové interpretační i metodické přístupy, které jsou úspěšně rozvíjeny. V oblasti technologií se skupina Přemysla Vaňka začala zabývat přípravou tenkých feroelektrických vrstev a kompozitů metodou sol-gel. Na této problematice nyní úzce spolupracuje s Ústavem anorganické chemie AV ČR. I zde se studium feroelektrických měkkých módů ukázalo velice přínosným. Jejich chování se totiž v tenkých vrstvách podstatně liší od monokrystalů a je nesmírně citlivé na mikrostrukturu a technologii přípravy. Pro stanovení parametrů měkkých módů používáme především měření na průchod v submilimetrové oblasti fourierovskou i THz technikou kombinované s mikro-ramanovskou spektroskopii. V této problematice, kterou jsme v r. 1994 začali v oddělení rozvíjet jako první na světě, se naše oddělení stále pohybuje na špičce výzkumu.

Také v oblasti kapalných krystalů došlo v posledním desetiletí ke kvalitativním změnám. Od roku 1992 bylo v oddělení chemie FZÚ syntetizováno velké množství zcela nových feroelektrických kapalných krystalů, které mohou konkurovat materiálům připravovaným v nejlepších laboratořích v zahraničí. Jednak vykazují velkou spontánní polarizaci, širokou oblast existence feroelektrické fáze až do pokojové teploty, což jsou vlastnosti výhodné pro



5/ Textura vzorku feroelektrického kapalného krystalu s modulací uspořádání molekul ve smektických vrstvách, zviditelněná v polarizačním mikroskopu. Šířka obrázku je 0,18 mm.

technické aplikace, jednak mají poměrně vzácné fáze se spontánním rozvíjením spirálové nesouměřitelné struktury. V oblasti teplot s rozvinutou spirálovou strukturou byla objevena prostorová modulace uspořádání molekul ve vrstvách (obr. 5), [E. Gorecka, M. Glogarová, L. Lejček, H. Sverenyák, Phys. Rev. Lett., **75**, 4047 (1995)] teoreticky předpověděná De Gennesem roku 1993. Charakterizaci nových látek se věnoval zejména Alexej Bubnov, který se po ukončení doktorského studia stal stálým pracovníkem oddělení.

Další výzkum kapalných krystalů byl významně posílen příchodem Vladimíry Novotné, která už měla zkušenosti z předchozího studia pevných krystalických feroelektrik. Náš zájem se soustředil na výzkum antiferoelektrických kapalných krystalů, objevených v r. 1989 v Japonsku. Ve spolupráci s Varšavskou univerzitou jsme studovali směsi feroelektrických a antiferoelektrických materiálů, u nichž byla zjištěna tzv. frustrovaná fáze složená

z nanoklastrů obou fází [E. Gorecka, D. Pocięcha, M. Glogarová, J. Mieczkowski, Phys. Rev. Lett., **81**, 2946 (1998)]. V oddělení chemie se podařilo syntetizovat novou sérii antiferoelektrických kapalných krystalů, z nichž některé vykazují vzácnou, tzv. re-entrantní feroelektrickou fázi, tj. feroelektrickou fázi vyskytující se při teplotách pod fází antiferoelektrickou. V posledních letech se náš výzkum soustřeďuje na tzv. hexatické fáze, které vykazují výrazné uspořádání i uvnitř jednotlivých smektických vrstev. Pomocí dielektrické spektroskopie jsme v řadě materiálů našli a teoreticky interpretovali módy v okolí přechodů do těchto fází [I. Rychetský, M. Glogarová, V. Novotná, Phys. Rev. E **67**, 021704 (2003)].

Poslední novinkou v kapalných krystalech pak jsou materiály s ohnutými molekulami ve tvaru banánů, vykazující feroelektrické i antiferoelektrické fáze. Na rozdíl od výše popsaných fází, které jsou tvořeny chirálními molekulami (bez centra inverze) ve tvaru tyčinek, „banány“ nejsou chirální. V oddělení chemie byl syntetizován první vlastní banánový kapalný krystal v roce 2001 a od té doby je k dispozici už několik dalších. Kromě toho se syntézou těchto látek začala zabývat i skupina organických chemiků na VŠCHT v Praze, se kterými oddělení spolupracuje při jejich charakterizaci. Tyto materiály vykazují řadu různých fází, jejichž struktura a vlastnosti jsou předmětem současného výzkumu.

Dnes v oddělení dielektrik pracuje 24 vědeckých pracovníků, 10 studentů (z poloviny zahraničních), 4 odborní pracovníci vysokoškoláci a 2 středoškoláci. Stalo se největším oddělením FZÚ.

#### Přehledové referáty v Čs. čas. fyz.:

- J. Petzelt, J. Fousek: Strukturální fázové přechody v krystalech, Čs. čas. fyz. **26**, 337 (1976).
- B. Březina: Pěstování feroelektrických monokrystalů, Čs. čas. fyz. **27**, 363 (1977).
- V. Dvořák: Fázové přechody do nesouměřitelných struktur, Čs. čas. fyz. **30**, 97 (1980).
- J. Fousek: Elektricky uspořádané látky: sedmdesát let výzkumu a současné trendy, Čs. čas. fyz. **41**, 1 (1991).

## KOVY

*Pavel Lejček, Václav Paidar, Juliana Gemperlová*

Již osm tisíciletí využívá lidstvo kovy a jejich slitiny pro nejrůznější aplikace, jako jsou nástroje, mince, nejrůznější konstrukce či dopravní prostředky. Kovy jsou vlastně prvním konstrukčním materiálem, který člověk začal vědomě zpracovávat a uměle vyrábět:

nejprve bylo třeba najít a vytěžit rudu, pak z ní získat samotný kov, ten v případě potřeby slít s jinými a pro dosažení žádaných vlastností jej tvářet či tepelně zpracovat. Během těch dlouhých tisíciletí tak vyvinul rozsáhlé množství kovových materiálů pro