

celá sestava vybavena tehdy mimořádně výkonným počítačem PDP 11, který umožnil nejen automatické ovládání celého mikroanalýzátoru, ale také počítačové zpracování dat včetně digitálních obrazů. Skupina plynule navázala na skupinu elektronové mikroskopie vedené M. Rozsívalem v oddělení vazeb a struktur. Původní skupina elektronové mikroskopie měla k dispozici dva elektronové mikroskopy (Siemens Elmiskop a Tesla BS550) a elektronový difraktometr (elektronograf) vlastní konstrukce M. Rozsívala. Nová laboratoř byla založena jako centrální statutární laboratoř s celouštatvností působností.

Využití rastrovací elektronové mikroskopie a rtg. mikroanalýzy a vývoj příslušných metod se stalo hlavní pracovní náplní skupiny. Po odchodu dr. Rozsívala do důchodu měla skupina dva vysokoškoláky fyziky, jednoho technika a jednu asistentku. Oblast působnosti se z oboru polovodičů velmi rychle rozšířila na další obory, zejména kovy, později magnetické materiály, vysokoteplotní supravodiče, dielektrika, tenké vrstvy atd., takže byla využívána odd. magnetismu, dielektrik, fyziky kovů, vícevrstvých struktur, polovodičů, fyziky povrchů a rozhraní, vazeb a struktur, magnetik



2/ Měřící hlava AFM. V bílých teflonových válcích v horní části přístroje jsou umístěny piezokrystaly zajišťující X-Y posun sondy. Vzorek je umístěn na držáku na posuvném stolku.

a supravodičů, tenkých vrstev a fyziky optických krystalů. Kromě mikroskopických snímků a rtg. mikroanalýz byla vyvinuta unikátní metoda umožňující pozorování struktury magnetických domén v magnetických materiálech.

Za dvacet let bylo pořízeno na 60 000 mikroskopických snímků a provedeno přes sto tisíc spektrálních rtg. analýz. Laboratoř je využívána nejen vědeckými odděleními FZÚ, ale také dalšími ústavy a vysokými školami (Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Ústav fyzikální chemie AV ČR, Matematicko-fyzikální fakulta UK, VŠCHT Praha, ČVUT atd.). V roce 2001 byl již zastaralý počítač PDP 11 nahrazen novým PC se zcela novým, moderním softwarem, umožňujícím nejen rychlejší a lepší zpracování dat, ale také snímání a přenos digitálních obrazů, takže klasická fotografická technika byla zcela opuštěna. Díky této modernizaci jsou výkonnost a parametry mikroskopu stále srovnatelné se světovou úrovní.

Laboratoř AFM je součástí oddělení od roku 1999. Jedná se o servisní pracoviště, které podobně jako laboratoř elektronového mikroskopu slouží převážně technologickým skupinám jako zdroj informace o vlivu technologických parametrů na topografii povrchů, která souvisí i s dalšími vlastnostmi materiálů zkoumanými pomocí jiných metod. Mezi nejvýznamnější materiály zkoumané na AFM (Atomic Force Microscop) patří například kvantové tečky InAs/GaAs pěstované pomocí MOVPE (odd. polovodičů), tenké vrstvy protokrystalického křemíku pěstované za nízkých teplot (odd. tenkých vrstev), povrchy monokrystalů LiNbO_3 zpracovávané v nízkoteplotním vodíkovém plazmatu (odd. kovů) nebo tenké vrstvy ZnO pro solární cely (odd. optických krystalů). Pomocí MFM (Magnetic Force Microscop) zde byly měřeny například magnetické multivrstvy CoPd. Významnou pomocí při řízení technologických procesů (kvalita masek, rychlost a další parametry leptání) je kontrola na AFM také pro skupinu optické litografie (odd. povrchů a rozhraní).

MAGNETIKA A SUPRAVODIČE

Pavel Novák, Zdeněk Jiráček, Jiří Kamarád a kolektiv

VYSOKOTEPLTNÍ SUPRAVODIČE

Objev supravodivého chování v systému La-Ba-Cu-O Bednorzem a Muellerem znamenal zásadní zlom ve výzkumu supravodičů a pevných látek obecně.

V kontrastu s klasickým ideálem látek jednoduché struktury, nejvyšší čistoty a s co nejnižší koncentrací poruch jsou vysokoteplotní supravodiče typickým příkladem narůstající složitosti nově studovaných a aplikovaných materiálů.

Do rozjíždějícího vlaku obrovského celosvětového zájmu se na jaře roku 1987 podařilo úspěšně nastoupit i Laboratoři oxidových materiálů vedené Emilem Pollertem. Pomohly tomu nesporně zkušenosti a tradice ve studiu magnetických oxidů, látek do značné míry obdobných. V analogii s měďnatými ferity bylo tak možné okamžitě odhadnout tehdy ještě nepublikované optimální podmínky syntézy supravodivé fáze $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ s kritickou teplotou 92 K. Tato fáze se stala, obdobně jako v mnoha jiných laboratořích, v prvním období předmětem podrobného zkoumání. Postupně se zájem přesunul na složitější bismutové a rtuťnaté kupráty. Poznamenejme ovšem, že jejich výhodný aspekt, vzrůst kritické teploty na 108 K, respektive 135 K měl i svůj rub – značné nesnáze s jejich přípravou.

Pro úspěšné studium všech těchto látek byla proto od počátku věnována značná pozornost příslušným fázovým rovnováhám umožňujícím kvalifikovanou přípravu polykrystalických materiálů i monokrystalů s řízenou kyslíkovou stechiometrií a tím koncentrací nositelů náboje. Jako příklad uvedme studii Miloše Nevřivy a dalších o rovnováze v tavenině Y-Ba-Cu-O [Physica C **222**, 334 (1989)], která umožnila definovaný růst monokrystalů fáze $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ a z posledních let práce zaměřené na syntézu rtuťnatých kuprátů za definovaného parciálního tlaku rtuť a kyslíku [např. K. Knížek, E. Pollert, D. Sedmidubský, I. Bryntse, Physica C **371**, 111 (2002)]. Tento přístup se ukázal naprosto zásadním při řešení otázek spojených se základními vlastnostmi těchto látek, zejména vztahu mezi strukturou, složením a výslednými vlastnostmi i v později studovaných složitějších systémech obsahujících např. Sr a La.

Zároveň byla věnována pozornost vlivu technologického zpracování na mikrostrukturu s cílem přípravy materiálů o vysoké hustotě a s přednostní orientací zrn, tedy vlastností, které se ukázaly rozhodující pro praktické použití. Osvědčily se přitom dva zásadně odlišné postupy:

- metoda solid-solid, založená na opakovaném termomechanickém zpracování,
- metoda likvid-solid, založená na směrovém tuhnutí.

V prvé etapě tak byla připravena na bázi bizmutových kuprátů termomechanickým zpracováním především trubková magnetická stínění a směrovým tuhnutím vzorky s vysokou přednostní orientací zrn. S ohledem na aplikační cíle byly rovněž studovány vlivy termomechanického zpracování na mikrostrukturu supravodivých vodičů (bizmutové kupráty) ve stříbrných pláštích.

Studium vysokoteplotní supravodivosti, které probíhalo v Laboratoři oxidových materiálů v období 1987-2001, vedlo k více než 120 původním publikacím, z nichž řada získala značný mezinárod-



1/ Supravodivé stínící trubky a nádoby, proudové přívody

ní ohlas. Od Laboratoře oxidových materiálů se během vývoje oddělila nově vzniklá firma Vladimíra Plecháčka CAN SUPERCONDUCTORS, která v období 1996-2001 fungovala za podpory FZÚ a Technologického centra v prostorách FZÚ. V současné době CAN SUPERCONDUCTORS vyrábí především trubková magnetická stínění, přívody proudu pro supravodivé magnety, prstence pro omezovače proudu a levitátory (viz obr. 1 a 2).



2/ Supravodivé proudové přívody v kovovém obalu: nahoře - s oboustranným připojením plochým měděným kabelem; dole - na chladném konci je přívod proveden svazkem vodičů NbTi/Cu.

MANGANITY - VLASTNOSTI A STRUKTURY

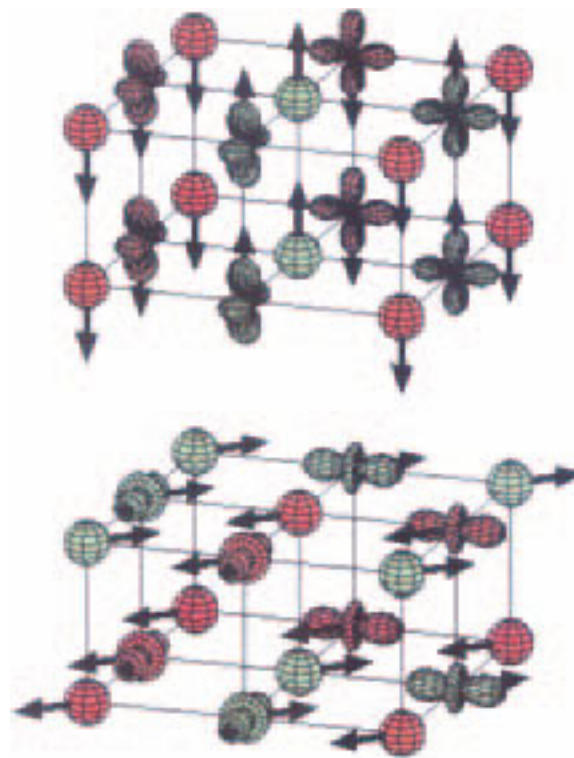
Zatímco studium feritů se spinelovou a granátovou strukturou bylo od počátku motivováno praktickým využitím jejich magnetických vlastností a studium kuprátů perspektivou supravodivosti za poměrně snadno dosažitelných teplot kapalného dusíku, byly důvody studia manganitů po dlouhou dobu čistě poznávací. Manganity patří mezi oxidy perovskitového typu, což jsou strukturálně velice jednoduché systémy základní formule ABO_3 , kde A je některý velký kationt, obvykle alkalická zemina nebo lanthanoid, kdežto B je transitivní kov 3d nebo 4d serie, koordinovaný oktaedrem kyslíků. Oktaedry spojené svými vrcholy vytvářejí kubickou mřížku, v jejichž dutinách se nacházejí velké kationty. Perovskitové oxidy jsou běžné pro řadu 3d kovů od titanu k niklu a vhodnou kombinací velkých iontů lze řídit jejich valence spojitě mezi 3+ a 4+. Specifika manganitových perovskitů souvisejí s přítomností iontů Mn s orbitální degenerací, která může být sejmuta deformací koordinačního oktaedru (tzv. Jahnův-

Tellerův jev). Přitom se změnilo rozdělení hustoty elektronů na manganu na nesférické a původně izotropní vazebné vlastnosti v perovskitové struktuře se stanou silně anizotropními, a tím se změnila i magnetická interakce. Manganity se proto vyznačují mimořádně širokým spektrem a variabilitou elektrických a magnetických vlastností v závislosti na teplotě, chemickém složení a dalších faktorech. V našem oddělení byly manganity systematicky studovány již od konce 70. let, zejména z hlediska strukturních fázových přechodů, magnetických vlastností a různých typů antiferromagnetických uspořádání, případně ferromagnetismu. Mimořádný ohlas získaly práce Zdeňka Jiráka, Emila Pollerta a dalších z let 1980 - 1992, které patří mezi základní v oboru [např. *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153 (1985) nebo *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 1137 (1982)].

V 90. letech se manganity dostaly do popředí světového zájmu v souvislosti se svými elektrickými vlastnostmi a možností významně je ovlivňovat magnetickým polem (tento jev dostal název „kolosální magnetoresistance“). Je zajímavé a z hlediska diskutovaného smyslu základního výzkumu dost poučné, že tyto vlastnosti manganitů byly v podstatě známy již v 50. letech, přesto se jimi až do nedávné doby, v éře kovů a polovodičů, zabývalo jen několik fyzikálních pracovišť. Elektronické vlastnosti se staly zajímavé i z hlediska teorie, neboť jde o magnetické materiály s vysokou hustotou nositelů náboje, které se chovají za jistých podmínek jako kovové nebo polaronové vodiče, v jiných případech je transport výrazně tepelně aktivovaný. Mezním případem elektronové lokalizace jsou pravidelná uspořádání valencí iontů manganu, k nimž dochází pro určité racionální poměry Mn^{3+} a Mn^{4+} .

V současné době výzkum perovskitových manganitů a dalších strukturně příbuzných magnetických látek pokračuje a činnost laboratoře oxidových materiálů zahrnuje i vlastní technologii keramických a monokrystalových materiálů, jejich chemickou a strukturní charakterizaci. Nákupem komerčních aparatur a stavbou vlastních zařízení se rozšířily možnosti fyzikálních měření (elektrické a tepelné transportní vlastnosti, rentgenografie, magnetická měření) a to i do oblasti vysokých teplot. Úzká spolupráce s MFF, FJFI a VŠCHT umožňuje další experimenty (měření specifických tepel, neutronografie). Významným přínosem z hlediska přístupu k některým technologiím, výjimečným experimentálním zařízením a kontaktu s odborníky je dobře fungující spolupráce s předními pracovišti především ve Francii (CRISMAT Caen, LLB Saclay), dále pak v Japonsku (univerzita Tokio, JRCAT Tsukuba), Rusku (SÚJV Dubna) a Ukrajině (IPT Doněck). Ohlas si získávají zejména nové práce zabývající se mechanismy a strukturní podstatou nábojového uspořádání v manganitech nebo

vyšetřováním transportních vlastností systémů s magneticky nehomogenním stavem, k němuž dochází z vnitřních příčin - jev tzv. fázové separace [viz na př. J. Hejtmánek a kol., *Phys. Rev. B* **66**, 014426 (2002); Z. Jiráka a kol., *J. Appl. Phys.* **93**, 8083 (2003)].



3/ Nábojové uspořádání Mn^{3+}/Mn^{4+} v $Pr_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ (dole) a částečné uspořádání $Mn^{3+}/(75\% Mn^{4+} + 25\% Mn^{3+})$ v $Pr_{0,625}Ca_{0,375}MnO_3$ (nahore).

Na místech Mn^{3+} je ukázáno rozdělení elektronové hustoty v důsledku Jahnova-Tellerova jevu. Orientace magnetických momentů je vyznačena šipkami.

MAGNETIKA POD VYSOKÝMI TLAKY

V celé historii průmyslové produkce magnetických materiálů tvoří její dominantní část slitiny a intermetalické sloučeniny železa. Ke kuriozitám z oblasti magnetismu lze přiřadit skutečnost, že magnetické chování a strukturní nestabilita těchto materiálů celá desetiletí odolávaly snahám o jejich teoretický popis z „prvních principů“. Publikace s názvem *Understanding iron and its alloys from first principles* je datována až rokem 2000 [P. Entel a další *Philosophical Magazine B* **80**, 141 (2000)]. Rozsáhlé a dlouhodobé využívání těchto materiálů na druhé straně neomylně potvrzovalo, že jejich magnetické vlastnosti jsou zcela mimořádné. Relativně vysoký, neceločíselný magnetický moment železa (~ 1 až $\sim 2,3 \mu_B/at.Fe$), silně závislý na chemickém složení, krystalové symetrii a meziatomových vzdálenostech

v nejbližším okolí železných atomů, zřetelně odrážel spoluúčast magnetických 3d-elektronů na kovové vazbě atomů ve slitinách a intermetalikách. Řada vlastností slitin železa byla proto úspěšně popsána v rámci pásových modelů „magnetismu itinerantních elektronů“ [M. Shimizu, Rep. Progr. Phys. **44**, 329 (1981)]. Obrovská spontánní magnetostrikce a (termodynamicky) *vice versa* silná závislost magnetizace na objemu elementární cely (resp. na tlaku) u slitin Fe-Ni (invarové anomálie) spolu s magnetizací strukturálními přechody však čekaly na objasnění až do posledního roku minulého tisíciletí.

V šedesátých letech se podařilo skupině pracovníků tehdejšího Ústavu fyziky pevných látek ČSAV zvládnout jak konstrukci a výrobu vysokotlakých aparatur, tak metodiku měření magnetických a elektrických vlastností pevných látek při jejich výrazném všestranném stlačení. Využití této nové metodiky ke studiu magnetických vlastností slitin přechodových kovů za vysokých tlaků, s očekávanými výraznými magnetoobjemovými jevy, se proto stalo logickým vyústěním jejich vědeckých aktivit. Vysokotlaká aparatura typu „belt“ byla používána k měření magnetické susceptibility slitin a indikaci magnetických fázových přechodů za tlaků do 8 GPa v oblasti teplot 200 až 600 K. Pro přesná měření magnetizace a magnetokrystalové anizotropie slitin a intermetalik na bázi železa za vysokých tlaků byla v devadesátých letech vyvinuta miniaturní nemagnetická tlaková cela z CuBe bronzi, kterou lze používat v moderních SQUIDových magnetometrech. V této cele lze stlačovat monokrystaly studovaných materiálů v hydrostatickém tlakovém prostředí do tlaku 1,2 GPa a zkoumat je při teplotách 5-400 K i ve vysokých magnetických polích.

Námi zjištěný výrazný rozdíl ve velikosti a charakteru magnetoobjemových jevů ve slitinách na bázi železa (silný pokles magnetizace a Curieovy teploty T_C s tlakem) v porovnání se slitinami na bázi niklu (slabý pokles magnetizace a vzrůst T_C s tlakem) byl plně akceptovatelný v rámci modelů „slabých“ a „silných“ itinerantních feromagnetik. Se značným ohlasem se setkaly zejména naše unikátní poznatky o vlivu tlaku na magnetické vlastnosti amorfních slitin na bázi železa [J. Kamarád, Z. Arnold, J. Schneider, S. Krupička, J. Magn. Magn. Mater. **15-18**, 1409 (1980)], které dokumentovaly možný spojitý přechod mezi oběma typy itinerantních feromagnetik v těchto amorfních slitinách, v závislosti na rostoucím obsahu metaloidů a dalších 3d-prvků. Až závěry teoretických prací z roku 2000 však poskytly základní modelové představy, umožňující pochopit a popsat pozorované složité chování přechodových kovů a jejich slitin za tlaku.

Podstatou magnetoobjemových jevů v materiálech na bázi železa s kubickou plošně cen-

trovanou (fcc) strukturou je „křehká rovnováha“ mezi obsazením ne vazebních stavů se symetrií e_g v podpásu minoritních spinů a obsazením anti-vazebních stavů se symetrií t_{2g} v podpásu majoritních spinů v okolí Fermiho hladiny E_F . S rostoucí teplotou a klesající magnetizací přecházejí elektrony z antivazebních do ne vazebních stavů, což vede k poklesu objemu a tedy k zápornému koeficientu teplotní roztažnosti (invarový jev). Pokles objemu při tlakových experimentech vyvolává rychlejší nárůst energie antivazebních t_{2g} stavů a tedy i obdobný přenos elektronů do ne vazebních e_g stavů a následný výrazný pokles magnetizace jako v případě rostoucí teploty.

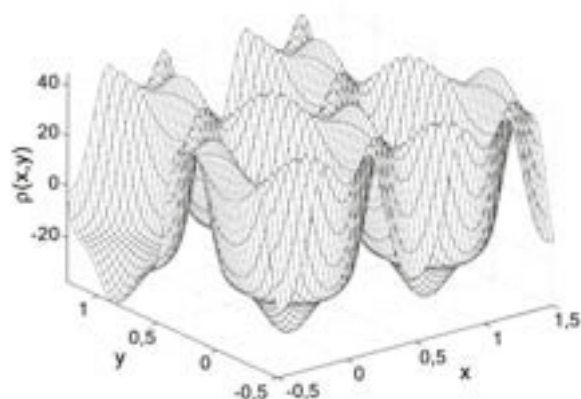
Velmi výrazné magnetoobjemové jevy invarového typu byly pozorovány i v intermetalických sloučeninách železa a vzácných zemin (R), s dostatečně vysokým obsahem železa. Vliv atomů vzácných zemin, popisovaný formalismem krystalového elektrického pole (CEF interakce), na magnetokrystalovou anizotropii a širokou škálu spinreorientačních přechodů, na magnetické struktury a magnetické fázové přechody je v těchto materiálech považován za dominantní. Jednoosá anizotropie feromagneticky uspořádaných momentů v podmřížce železa se stává významnou převážně jen v oblasti vyšších teplot, v okolí T_C , kdy vliv CEF interakcí je již slabý. Podmřížka železných atomů je však plně odpovědná za uvedené výrazné magnetoobjemové jevy. Výzkum železných intermetalik za vysokých tlaků je proto v současné době zaměřen zejména na intermetalika typu R_2Fe_{17} a $RFe_{11}T$ ($R = Y, Ce, Lu; T = Ti, Mo$) s nemagnetickými R-prvky. Jedním z prvních významných poznatků bylo zjištění, že tlakem indukované změny magnetizace a magnetokrystalové anizotropie jsou ve sloučenině $YFe_{11}Ti$ mnohem méně výrazné než ve sloučenině Y_2Fe_{17} . Měření magnetizace intermetalických sloučenin Y_2Fe_{17} , Ce_2Fe_{17} a Lu_2Fe_{17} za vysokých tlaků odhalilo vysokou citlivost nejen momentu železa, ale i výměnných interakcí ke změnám meziatomových vzdáleností. U všech tří intermetalik byl působením vysokých tlaků zcela potlačen základní feromagnetický stav a vyvolán vznik nekolineárních magnetických struktur. Magnetické fázové diagramy těchto intermetalik mají přitom shodný charakter [J. Kamarád, Z. Arnold, I. V. Medvedeva, A. G. Kuchin, J. Magn. Magn. Mater. **242-245**, 876 (2002)]. Tlakem indukované nekolineární (spirální) nesouměřitelné magnetické struktury s výrazně anizotropními magnetoobjemovými jevy jsou v současné době charakterizovány pomocí neutronových difrakčních metod za vysokých tlaků. Tyto nové poznatky tak otevírají další oblast studia vztahů mezi magnetickými interakcemi a prostorovým uspořádáním atomů a charakteristikami krystalové struktury v magnetických materiálech.

V posledních letech projevuje intenzivní zájem o praktické využití techniky a metodiky vysokých hydrostatických tlaků i oblast biologických věd. V ČR byl zachycen odpovídající vývoj v oblasti potravinářství a tak technické a metodické poznatky získané v oblasti výše uvedeného badatelského výzkumu nacházejí své nečekané, ale velmi účelné uplatnění v rámci resortních projektů MPO ČR a MZe ČR.

TEORIE

Charakteristickým rysem vědecké práce oddělení je těsné propojení experimentálního a teoretického studia. Po dlouhou dobu byly experimentální výsledky konfrontovány s výpočty založenými na tzv. efektivním hamiltoniánu, který odrážel magnetické interakce a interakce v krystalovém poli.

Metoda efektivního hamiltoniánu je stále používaná, je však zatížena nutností určit volné parametry modelu srovnáním (fitem) s experimentálními daty. Proto byla od počátku devadesátých let vzrůstající pozornost věnována metodám výpočtů elektronové struktury z prvních principů, kde jedinými parametry, které je nutno specifikovat, je krystalová struktura a typy atomů, z nichž je systém složen. V této souvislosti byla a je zvláště důležitá spolupráce Pavla Nováka a Jana Kuneše při vývoji programového souboru WIEN používaného několika sty pracovišti po celém světě. Díky jejich úsilí je v tomto souboru zahrnuta řada programů umožňujících určení důležitých vlastností magnetických systémů (spin-orbitální vazba, orbitální příspěvky k hyperjemnému poli, magnetooptika a další). Bohužel v magnetických systémech výpočty z prvních principů často nepopisují situaci uspokojivě. Proto se jako zvláště plodné ukázalo jejich spojení s metodou efektivního hamiltoniánu - parametry, které v původním přístupu bylo nutno určit simulací experimentu, jsou nyní vypočteny z prvních principů. Určením parametrů krystalového pole tak bylo možno lépe pochopit chování iontů vzácných zemin ve vysokoteplotních supravodičích [M. Diviš, V. Nekvasil, *J. Alloys and Compounds*, **323**, 567 (2001)].



4/ Rozložení náboje v triangulární mřížce vortexů

Teoretickým problémem, který se během let stále znovu vynořuje, je tlumení pohybu magnetizace v magnetických kovech skupiny železa. Naším originálním přínosem zde je započítání spinorbitální vazby a konečné doby života delokalizovaných 3d stavů na Fermiho mezi. Problém byl řešen na různé úrovni, odpovídající výpočetním možnostem, které byly v dané době k dispozici. Nedávno se Janu Kunešovi a Vladimíru Kamberskému podařilo skloubit tento problém s výpočty elektronové struktury z prvních principů zmíněnými výše [Phys. Rev. B **65**, 212411 (2002)].

Výsledky získané v laboratoři daleké infračervené spektroskopie vedly k navržení zcela nové teorie dynamiky supravodivých vírů, jež dokázala vysvětlit výsledky měření provedených nejen v této, ale i v jiných laboratořích, jež byly též s původní teorií v rozporu. V limitě nulové frekvence tento přístup objasnil dvojí změnu znaménka Hallova jevu, považovanou za jednu z nejzáhadnějších vlastností supravodičů. Ve svých důsledcích to vedlo J. Kolářka, P. Lipavského a E. H. Brandta i k rozšíření Ginzburg-Landauovy teorie supravodičů [Phys. Rev. Lett. **86**, 312 (2001)], do níž se podařilo zahrnout i přítomnost elektrického pole v supravodičích. Rozšířená teorie umožnila počítat i náboje supravodivých vírů a dokázala vysvětlit záhadný rozpor mezi nábojem supravodivých vírů předpovídaným BCS teorií a experimentálně pozorovanou skutečností (viz obr. 4).

TENKÉ VRSTVY A POVRCHY

Jan Kočka, Vladimír Cháb, Zdeněk Chvoj

Vznik tohoto oddělení v roce 1990 byl odrazem rychlé rostoucího významu tenkých vrstev a skutečnosti, že právě pro tenké vrstvy je důležité znát strukturu

a dynamické vlastnosti povrchů. Tato idea se také odrazila na základním členění do dvou skupin. První z nich byla nejprve zaměřena na přípravu a charak-