UHV cluster v ceitecu



depoziční přístroje:

- pulsní laserová depozice (PLD)
- epitaxe molekulárních svazků (MBE)
- depozice organických a kovových materiálů

analytické přístroje:

- fotoemisní spektr. (PES), XPS, UPS
- skenovací mikroskop (SPM)
- elektronový mikroskop na nízkých energiích (LEEM)
- spektr. s ionty na nízkých energiích (LEIS)



depoziční přístroje:

- pulsní laserová depozice (PLD)
- epitaxe molekulárních svazků (MBE)
- depozice organických a kovových materiálů

analytické přístroje:

- fotoemisní spektr. (PES), XPS, UPS
- skenovací mikroskop (SPM)
- elektronový mikroskop na nízkých energiích (LEEM)
- spektr. s ionty na nízkých energiích (LEIS)

Pulsní laserová depozice

Pulsní laserová depozice - princip



Pulsní laserová depozice

komora PLD

fotografie oblaku



Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)

Diffraction of electron beam from film surface High energy electrons required (~30 keV) for high gas pressure



vývoj signálu RHEED při růstu jedné monovrstvy



kontrola tloušťky na úrovni jedné monovrstvy s pomocí RHEED



laskavé svolení C. Bernharda

Oxidy přechodových kovů



Veliká různost elektronových stavů, např.:

- supravodivost (oxidy Cu YBa₂Cu₃O₇...)
- fero- a antifero -magnetizmus (oxidy Mn, Co, Cr, Ni.., např. La_{1-x}Sr_xMnO₃)
- feroelektrika (oxidy Ti, např. BaTiO3)
- multiferroika (BiFeO₃...)
- přechod kov-izolátor (oxidy Mn, La_{1-x}Sr_xMnO₃)
- polovodiče (SrTiO₃...)
- izolanty (LaAlO₃)



Perovskitová struktura oxidů přechodových kovů

 $La_{1-x}Sr_{x}MnO_{3}$, ferromagnet, T_{Curie} =370 K



Mn ⊕ 0 ○

 perovskitová struktura společná většině oxidů přechodových kovů

 matriály lze možno kombinovat na atomární úrovni, tzv. epitaxní růst.

 Lze tak růst multivrstvy s atomárně hladkými rozhraními a de facto vytvářet nové materiály (supermrížky) $YBa_2Cu_3O_7$ supravodič, T_c = 92 K



⊗

multivrstvy YBa₂Cu₃O₇(n)/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃(m)

soupeření mezi magnetismem (La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃) a supravodivostí (YBa₂Cu₃O₇)

snímek z transmisního elektronového mikroskopu – atomární rozlišení



V.K. Malik et al., PRB 85, 054514 (2012).

Příprava substrátu

leptání a žíhání substrátů tak, aby povrch byl atomárně hladký

atomární schodky díky (přirozené) rozorientaci povrchu SrTiO₃



Figure 3 The $2 \times 2\mu m^2$ surface image of (a) surface treated STO(100) substrate and (b) LFO thin film.

T. Tsuchiya et al, conf. contr.

již dvě dvouvrstvy CuO2 jsou supravodivé (n=2)



V.K. Malik et al., PRB 85, 054514 (2012).

Příklad z PLD růstu: nové supravodiče z BaCuO₂ a SrCuO₂

Norton et al, Science (1994)



Fig. 1. Structural model of a 2×2 SrCuO₂-BaCuO₂ superlattice compound, also designated as Ba₂Sr₂Cu₄O₈₊₈. The Ba, Sr, and Cu atoms are represented by the large, medium, and small spheres, respectively. The CuO₄ and CuO₅ units are shown as shaded polyhedra.



Fig. 3. Normalized resistance plotted as a function of temperature for the n = 2, 3, and 4 members of the Ba₂Sr_{*n*-1}Cu_{*n*+1}O_{2*n*+2+ δ} series.

- materiály BaCuO₂ a SrCuO₂ samostatně nejsou supravodivé
- v supermřížce vykazují supravodivost až 50-60 K

zásadní role rozhraní



Figure 8 | Fractional quantum Hall effect in ZnO. a, Longitudinal resistance R_{xx} (blue) and Hall resistance R_{xy} (red) of a 2DEG formed at a MgZnO/ZnO interface. Inset: depicts a cross-sectional schematic of the heterostructure. **b**, Comparison of 2DEGs in various semiconductors as functions of the electron-electron interaction strength represented by the Wigner-Seitz radius r_s and transport scattering time τ_{tr} . Data are derived from Fig. 2 of ref. 81 except for the solid red circles, obtained for the sample shown in **a**. The arrow indicates the direction of progress in pursuing a regime of parameters in ZnO that are hard to access in other semiconductors. Panels adapted with permission from: **a**, ref. 83, © 2011 APS; **b**, ref. 81, © 2010 NPG.

Herbert Kroemer: (Nobelova cena r. 2000): "Interface is THE device"

- narozhraní mezi piezoelektrickými materiály MgZnO a ZnO vzniká 2D elektronový plyn
- pohyblivost dosahuje až 300,000
 cm² V⁻¹ s⁻¹, což umožňuje vidět
 např. zlomkový kvantový Hallův jev

 rozhraní mezi oxidy přechodových kovů získávají často jiné vlastnosti než objemové materiály

3d orbitaly a interakce mezi nimi na rozhraní



Figure 2 | Orbital and spin configurations at interfaces. a, Perovskite structure and orbital energy levels under the cubic crystal field due to oxygen ions. RE, rare earth elements; AE, alkaline earth elements. **b**, Allowed hopping matrix elements between orbitals across the interface (red). **c**, Allowed virtual hopping matrix elements across the interface. The lightly coloured orbitals are the destination of the virtual hopping process, while the electron is occupied in the darkly coloured orbital. **d**, Various exchange interactions across the interface (J > 0, antiferromagnetic; J < 0, ferromagnetic); left, antiferromagnetic super-exchange interaction (J_{SE}) using the same orbital in the intermediate state; middle, ferromagnetic super-exchange interaction between different orbitals; right, double-exchange interaction (J_{DE}) where the real hopping of the conduction electron between the two M ions mediates the ferromagnetic coupling. **e**, Rashba-type spin-orbit interaction (SOI); the internal or applied electric field can produce an effective magnetic field (B_{eff} , dark-blue arrow) through the SOI to cause spin precession for the moving electron, or cycloidal spin modulation for localized spins.

Hwang, Nat. Mat. (2012)

rozhraní mezi oxidy přechodových kovů získávají často jiné vlastnosti než objemové materiály:

Ferromagnetické rozhraní mezi antiferomagnetem CaMnO₃ a paramagnetickým kovem CaRuO₃



2D supravodivost na rozhraní mezi izolátory LaAlO₃ (LAO) a SrTiO₃ (STO)



Figure 3 | **Electronic phase diagram of the LaAlO₃/SrTiO₃ interface.** Critical temperature $T_{\rm BKT}$ (right axis, blue dots) is plotted against gate voltage, revealing the superconducting region of the phase diagram. The solid line describes the approach to the quantum critical point (QCP) using the scaling relation $T_{\rm BKT} \propto (V - V_c)^{z\bar{v}}$, with $z\bar{v} = 2/3$. Also plotted is normal-state sheet resistance, measured at 400 mK (left axis, red triangles) as a function of gate voltage.

PLD v Brně v rámci CEITECu! Instalace – listopad 2015



- PLD vybavené špičkovou současnou technologií
- tlak 5x10⁻¹⁰ mbar
- kontrola růstu s RHEED
- in situ ozonové atmosféry
- ultra homogenní růst se skenováním laserového svazku
- připojené na UHV klastr s analytickýma metodama (XPS, ARPES, LEEM, LEED, STM



 nadšení (mladí) vědci co si by si rádi hráli s 3d orbitaly přechodových prvků a objevovali nové materiály a fenomény na atomární úrovni

Epitaxe molekulárních svazků

Epitaxe molekulárních svazků



zdroj: wiki

Knudsenova efusní cela

na každý element je potřeba jedna cela

 je nutná kalibrace toku vzhledem k ostatním elementům

nevýhody: finanční náročnost při změně elementů





Figure 1 Schematic illustration of the basic evaporation process for molecular beam epitaxy of intentionally doped GaAs and $Al_xGa_{1-x}As$.

Ploog, 1981

charakteristiky MBE

- nízká depoziční rychlost ~ monovrstva/s
- in-situ kontrola atomárního složení vrstev pomocí RHEED
- prostředí ultravysokého vakua ~10⁻¹⁰ mbar minimalizující kontaminaci vzorku
- skoková změna složení na rozhraní

růst "Layer by layer"

Ideální stav:

- atomy se adsorbují na povrchu a nukleují 2D ostrůvky
- 2D ostrůvky rostou až je vrstva úplná
- proces se opakuje

•Reálný stav:

- Následující vrstva se nukleuje dříve než předcházející je dokončena
- počet nedokončených vrstev, tzn. povrchová drsnost, roste s časem
- při přerušení se povrch zaceluje, drsnost klesá a vrací se k původnímu rovnému stavu



Fig. 2.7 RHEED oscillations measured during MBE growth of GaAs(001). The intensity of the particular RHEED spot is measured as a function of deposition time. The oscillation period τ indicates the completion of a monatomic layer

2D elektronový plynu v GaAs-AlGaAs struktuře



Fig. 3.32 High-resolution TEM of an AlAs/GaAs double heterostructure. The dark and bright points are correlated with single rows of atoms [3.28]



Zlepšování pohyblivosti v závislosti na "čase"



L. Pfeiffer, K.W. West / Physica E 20 (2003) 57-64

New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance

K. v. Klitzing

Physikalisches Institut der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Federal Republic of Germany, and Hochfeld-Magnetlabor des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung, F-38042 Grenoble, France



kvantový Hallův jevnobelova cena 1985

 $h/4e^2 = 6453.17 \pm 0.02 \ \Omega$

fine structure constant

$\alpha^{-1} = 137.0353 \pm 0.0004$

FIG. 1. Recordings of the Hall voltage $U_{\rm H}$, and the voltage drop between the potential probes, U_{pp} , as a function of the gate voltage V_F at T = 1.5 K. The constant magnetic field (B) is 18 T and the source drain current, I, is 1 μ A. The inset shows a top view of the device with a length of $L = 400 \ \mu$ m, a width of $W = 50 \ \mu$ m, and a distance between the potential probes of $L_{pp} = 130 \ \mu$ m.

Měření magnetických vlastností látek

Měření magnetických a transportních vlastností látek

- měření odporu, Hallova koeficientu, magnetické susceptibility a magnetizace
- 1.6 a 400 K v magnetickém poli +-9 T



výrobce firma Cryogenics



VSM – vibrating sample magnetometer

 indukční technika měření magnetického momentu– vertikální pohyb vzorku (~20Hz) indukuje proud v cívce

 dvě snímací cívky zapojeny v opačném pořadí – vliv vnějšího magnetického pole se ruší

 signál přichází na synchronní detektor (lock-in amplifier), výsledkem je amplituda a fáze signálu.



Figure 1-1 Schematic view of sample and VSM pick-up coils. Arrows indicate the direction of the dipole field.

magnetický moment supermřížek YBCO/LCMO



magnetický moment feromagnetického LaMnO₃



Temperature dependence of magnetic moment per Mn ion in LMO layers *(a)* 1T applied field.

se svolením C. Bernharda

Měření AC magnetické susceptibility

Primární cívkou se vytváří AC magnetické pole typicky 1mT na 1-10 000 Hz

 pokud je vzorek v blízkosti jedné z cívek, pak měřený signále je úměrný reálné a imaginární části magnetické susceptibility



magnetická susceptibilita feromagnetického La_{1-x}Sr_xMnO₃



FIG. 6. χ^{-1} versus *T* for Sr-doped samples with nominal concentrations of x=0.13, 0.20, 0.25, and 0.45. The upper inset shows the warming and cooling curves of χ^{-1} for x=0.20 and 0.45. The lower inset shows the obtained effective magnetic moment for the doped samples and the solid line indicates the expected values.

LEEM – Low energy electron microscopy
LEEM – Low energy electron microscopy



LEEM – Low energy electron microscopy

- povrch Cr(100)
- viditelné atomové schodky
- velikost pohledu 5.6 µm.



LEEM – Low energy electron microscopy



Figure 16. Partially annealed slip trace along [001] on a Mo(110) surface, ending at a screw dislocation. Cu decoration. E=4 eV.

E. Bauer, Rep. Prod. Phys. 1994

 zařízení LEEM lze přepnout do módu kdy se svazek nefokusuje na fluorescenční stínítko ale dopadá na ně difraktovaný svazek. Je pak pozorována difrakce odpovídající povrchu materiálu - LEED



Fig. 1.18. Diffraction of an incident plane wave with wave vector k_i . The surface is represented by the corresponding 2D Bravais lattice. Parallel momentum conservation with any reciprocal lattice vector g_{hk} creates well-defined diffracted beams (hk).

 Jelikož elektrony pronikají do materiálu jen jednu nebo dvě monovrstvy, kolmo na povrch nejsou žádné omezující difrakční podmínky – dochází k difrakci pro jakékoliv kolmé hodnoty k vektoru, tedy reciproká mříž se setává z čar kolmých na povrch (truncation rods)

• Evaldova koule pak představuje zákon zachování energie při elastickém rozptylu.

• V průniku koule a reciproké mříže dochází k současnému splnění difrakčních podmínek a zákona zachování energie a tedy se zde realizuje difrakce.



Fig. 1.19. Ewald construction for elastic scattering on a 2D Bravais lattice. A scattering geometry is considered in which the momentum conservation is fulfilled with reciprocal lattice vectors g_{h0} parallel to \bar{b}_1 .



Fig. 1.20. LEED images of six differently prepared GaAs(100) surfaces. After [1.15]. The surface reconstruction and the electron energy are indicated.



- rekonstruovaný povrch Si(100).
- objemová mříž je kubická, povrchová rekonstrukce má periodicitu 2x1, difrakce pochází od různých domén na sebe kolmých

θ

Energie dopadajícího iontu E0 ze zákona zachování energie a hybnosti je energie odraženého iontu



 $r = m_2 / m_1$

řešení této rovnice je jen pro $m_2 > m_1$



 $\Delta \Omega$

E,

α

 nízkoenergiová varianta RBS (Rutherford back scattering), pracuje s energiemi 100eV-10 keV

- používá typicky ionty vzácných plynů He+, Ne+, Ar+ and Kr+
- díky malé energii je citlivá jen na zcela první vrstvu atomů na povrchu
- energie zpětně odražených atomů určuje atomární složení vyjma H, He (studované atomy musí být těžší než použitá sonda)
- asymetrické ohony od linií určují i hloubkový profil (do 10nm)



Figure 2. Energy spectra of (**a**) $3 \text{ keV}^{4}\text{He}^{+}$ and (**b**) $5 \text{ keV}^{20}\text{Ne}^{+}$ ions backscattered by a multicomponent sample. The scattering angle is 145° . The heavier Ne⁺ ions give a better mass separation, but cannot detect the lighter elements. The rising background at low energies is due to secondary (sputtered) ions. It can be reduced by time-of-flight filtering, thus enabling the detection and quantification of K, Sc, and V with Ne⁺ ions Reprinted from (Brongersma et al., 2010a), Copyright (2010), with permission from Elsevier.

asymetrické ohony od linií určují i hloubkový profil (do 10nm)



Figure 3. 3 keV He^+ analysis of ZrO_2 films grown by Atomic Layer Deposition (ALD) on a Si wafer (Puurunen et al., 2004). (a) In addition to the O and Zr surface peaks, an increasing tail is visible (2300–1700 eV) for the thicker layers. This is the depth profile of Zr. After 70 growth cycles, the pinholes (Si peak) in the layer are still visible. The organic contamination of the layers, as a result of transportation, has been removed with atomic oxygen. This treatment also oxidized the Si surface. (b) The Zr surface peak increases linearly with the ZrO₂ coverage, while the Si peak decreases. This linear dependence (Equation 4) results from the unique monolayer sensitivity and the absence of matrix effects of LEIS.

Skenovací tunelovací mikroskopie (STM)

Skenovací tunelovací mikroskopie (STM)



- skenování povrchu podobně piezzoposvů (podobně jako při AFM), ale při konstantním tunelovacím proudu mezi hrotem a vzorkem.
- typická vzdálenost hrotu a vzorku 4-7A
- Ize dosáhnout atomárního rozlišení, ~1A
- hroty typicky z wolframu nebo iridia zpeciálně zašpičatěné do stavu, kdy na konci je ideálně jen jeden atom
- Nobelova cena 1986

Skenovací tunelovací mikroskopie (STM)

Fig. VI.4 STM relief of the (7×7) reconstructed Si(111) surface [VI.8]. The large unit mesh is discernible by the deep corner minima. The two halves of the unit mesh are not equivalent as evidenced by the different intensities of the minima and maxima



manipulace s atomy pomocí STM





FIG. 5. (a) Demonstration of the vertical and parallel force components involved in LM. (b) STM tip-height manipulation curves correspond to (1) pulling, (2) pushing, and (c) sliding modes.



35 Xe atomů na Ni povrchu Eigler, D. M. & Schweizer, E. K. *Nature* **344**, 524–526 (1990).

Friedelovy oscilace pozorované s STM



- opět IBM, Fe on Cu (111)
- Friedelovy oscilace elektronové hustoty vzniklé díky interferenci elektronů blízko Fermiho meze

měření hustoty stavů pomocí STM

derivace tunelovacího proudu je úměrná lokální hustotě stavů ρ



s ... vzdálenost hrotu a vzorku

Figure 1.11: Technique for making a direct measurement of dI/dV. (a) Diagram indicating how to make a direct measurement of dI/dV. The black outlines indicate the density of states. Filled states are given in red. The total current which flows depends on the product of the hatched areas. When the bias is modulated by an amount given by the height of a gray shaded area, a modulated current signal is detected which is proportional to the product of the two gray shaded areas. Given knowledge of the magnitude of the bias modulation and the assumption that the tip LDOS is constant, the sample LDOS may then be determined from this measurement of the modulated current signal. (b) Shows the resulting plot of dI/dV vs. V which can be generated from such a direct measurement of differential conductance.

phd thesis, K. Lang, 2001, skupina J.S.C. Davis

měření hustoty stavů pomocí STM



• supravodivá mezera v derivaci proudu v supravodiči $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$

phd thesis, K. Lang, 2001, skupina J.S.C. Davis

Optická spektroskopie

určení optické vodivosti $\sigma(\omega) = -i\omega\epsilon_0(\epsilon(\omega) - 1)$

reálná část vodivosti - absorpce σ elmag. vlny na jednotku frekvence:

sumační pravidlo:
$$\int_0^\infty \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \frac{nq^2}{\epsilon_0 m} = \text{const.}$$





 Elipsometrie je de facto interferenční experiment s komponentou elektrického pole rovnoběžnou (p) a kolmou (s) k rovině dopadu.

Měřené veličiny v elipsometrii:

- úhel pootočení elipsy Ψ
- elipticita Δ

=>

n,k nebo ϵ_1, ϵ_2 bez dalších předpokladů

optické spektroskopické vybavení v CEITECu

Woollam VASE , rozsah NIR-UV ,



IR spectrometer Vertex 80+micro+elli



Woollam IR-VASE, rozsah střední IČ



+ kryostat 4-390 K

elipsometr do vzdálené IČ



určení interakce mezi elektrony ve vysokoteplotních supravodičích



FIG. 13. Comparison at $T \approx T_c$ of the imaginary part $[1/\tau(\omega)]$ and the real part $[M(\omega)]$ of the optical self-energy, and the electronboson coupling functions of $La_{1.83}Sr_{0.17}CuO_4$ ($T_c = 31$ K) (Hwang et al., 2008) and HgBa₂CuO₄ ($T_c = 97$ K). From van Heumen, Muhlethaler et al., 2009.

fukce (glue-lepidlo) odvozená z

vypočtena kritická supravodivosti ~200 K



A.D. et al., PRL 106, 047006 (2011)

supravodivé fluktuace ve YBa₂Cu₃O_{7-d}



absorpční hrana v topologickém izolátoru Bi2Se3



vlna spinové hustoty v krystalu chromu, T_c =310 K



TERS – tip enhanced raman spectroscopy

SERS (surface enhanced Raman spectroscopy)

 Ramanský signál může být zesílen o mnoho řádů (až 10⁷ i vyšší) když je detekovaný materiál v blízkosti strukturovaného kovového materiálu. Typicky se požívá buď drsná kovová podložka nebo nanokuličky (zlato, stříbro).

 Světlo vybudí v kovu povrchový plazmon který na rezonanční frekvenci řádově zesílí pole a tedy i ramanský signál.



TERS – tip enhanced raman spectroscopy

kombinace Ramanského spektrometru s AFM: řádové zesílení ramanského signálu mezi pozlaceným hrotem AFM a kovovou podložkou -





the molecular island (the green scale bar shows the signal level detected by charge-coupled device (CCD). The red spectrum is taken on top of a single molecule (marked by the red arrow in b). The blue spectrum is taken on bare Ag(111). The black spectrum is taken on top of the molecular island but with the tip retracted 5 nm from the surface (120 mV, 3 s). For comparison, a standard Raman spectrum (brown) is shown on the top for a powder sample of H_2 TBPP molecules.

R. Zhang et al. , Nature (2013)

TERS – tip enhanced raman spectroscopy



zařízení potenciálně pro TERS od firmy NTMDT na CEITECu (UFKL)

transmisní elektronový mikroskop (TEM)

transmisní elektronový mikroskop (TEM)



multivrstvy YBa₂Cu₃O₇(n)/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃(m)

snímek z transmisního elektronového mikroskopu – atomární rozlišení



V.K. Malik et al., PRB 85, 054514 (2012).

Fig. 3.32 High-resolution TEM of an AlAs/GaAs double heterostructure. The dark and bright points are correlated with single rows of atoms [3.28]


SIMS – secondary ion mass spectroscopy

SIMS – Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů

- odprašování vzorku a následná hmotnostní spektroskopie
- analýza složení látek, hloubkový profil
- velmi citlivá metoda, citlivost až 1ppm i 1ppb
- destruktivní metoda



Fig. IV.1 a,b Schematic view of the experimental set-up for Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS). (a) General overview of the whole apparatus. The main components are: ion source consisting of ionization chamber and lens system, magnetic mass separator (sector field analyzer), sample contained in UHV chamber, quadrupole mass analyzer with channeltron as detector. (b) Components of a Quadrupole Mass Spectrometer (QMS)

H. Luth, Solid sufraces, Interfaces and Thin films, Springer (2015)



SIMS – analýza odprášeného materiálu

AES – Auger electron spectroscopy - analýza odprášeného povrchu

Figure 2. (a) AES (Al(LVV) intensity) and (b) SIMS (Al⁺ intensity) depth profile of a double layer structure of AlAs (1 and 20 monolayers) in GaAs obtained with 3 keV Ar⁺ ions at (a) 52° and (b) 58° incidence angles (open circles), and fitted by MRI calculation (solid line) with the parameters shown in the figure. (Adapted from Hofmann *et al.* (2001).)