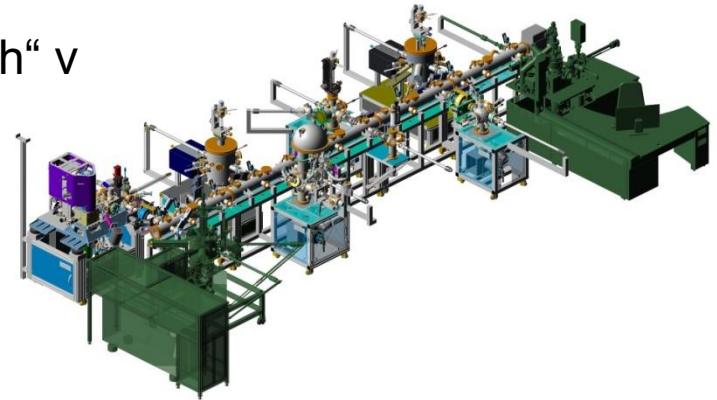


Moderní experimentální metody

A. Dubroka

Motivace:

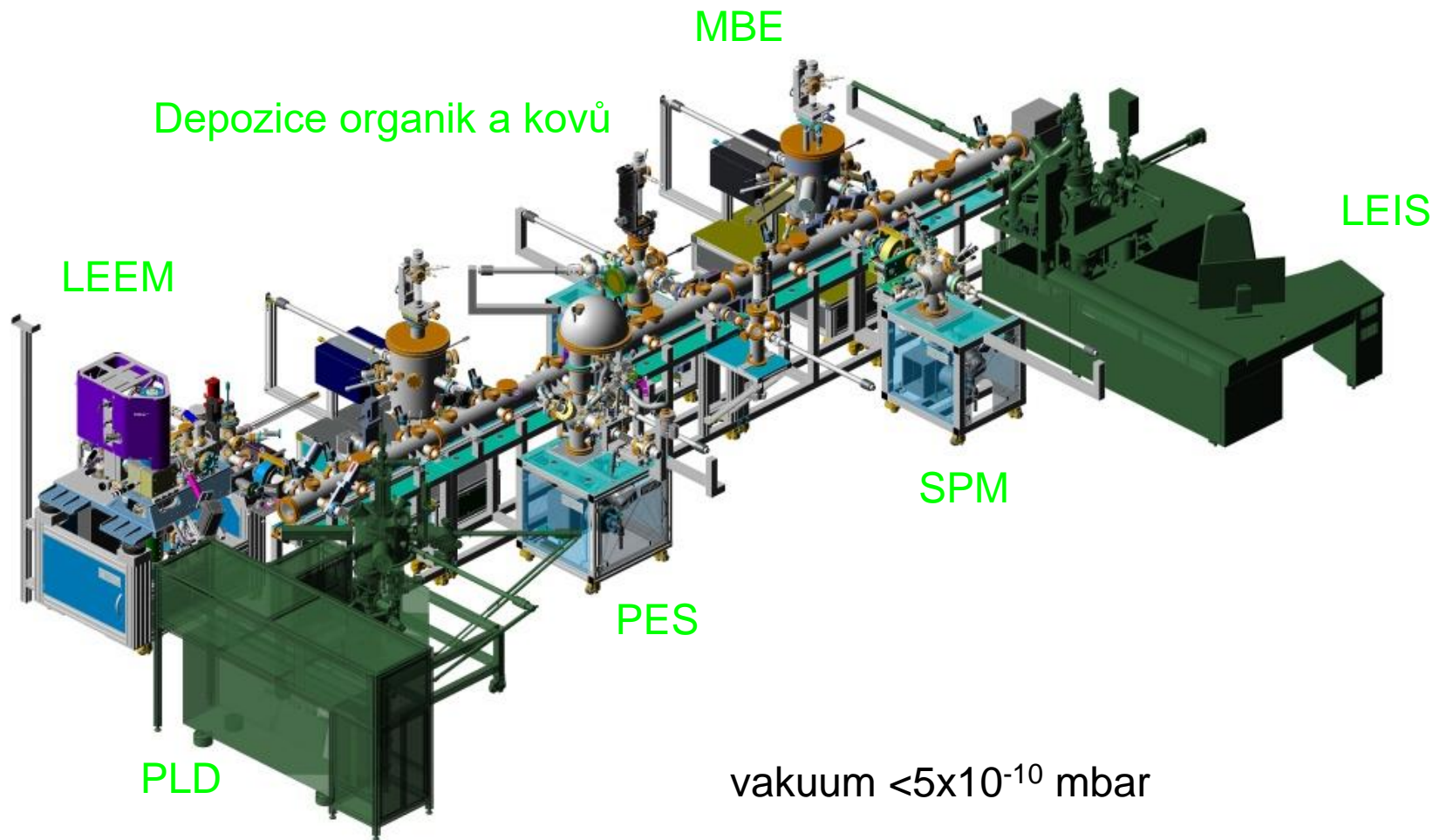
- zmínka o často používaných „moderních metodách“ v současném výzkumu pevných látek
- přehled aparatur (ne zcela kompletní) a možností těchto metod v rámci CEITECu a UFKL



Obsah:

- PLD – pulsed laser deposition - pulsní laserová depozice
- MBE – molekular beam epitaxy - depozice molekulárních svazků
- LEEM – low energy electron microscope - nízkoenergiový elektronový mikroskop
- LEIS – low energy ion scattering – rozptyl iontů na nízké energii
- LEED - low energy electron diffraction
- STM(S) – scanning tunneling microscopy (spectroscopy), skenovací tunelovací mikroskopie (spektroskopie)
- VSM a transport – vibrating sample magnetometry - magnetometrie a měření odporu, Halla
- elipsometrie
- Ramanská a luminiscenční spektroskopie
- SIMS - secondary ion mass spectroscopy

UHV cluster v ceitecu



vakuum $<5 \times 10^{-10}$ mbar

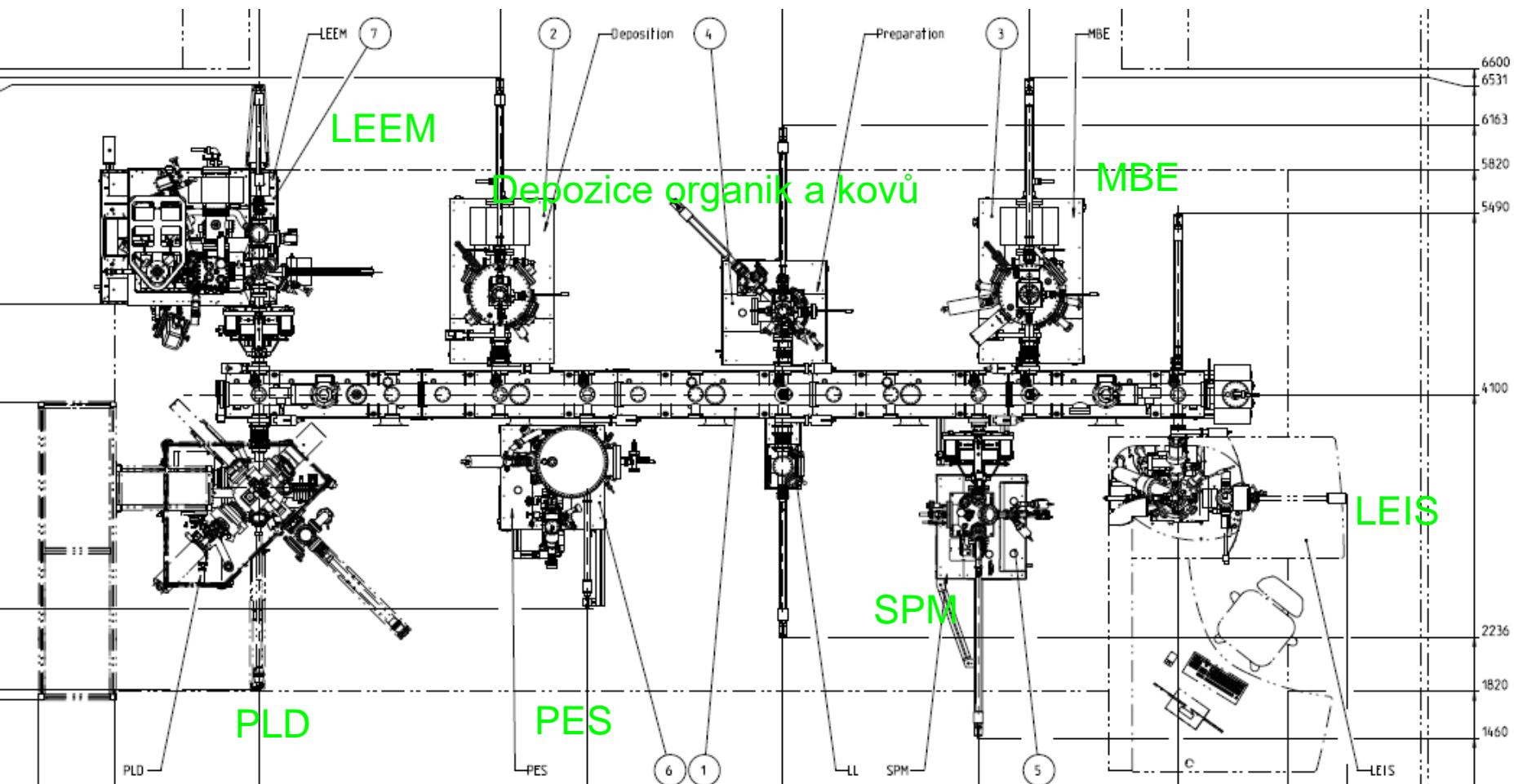
depoziční přístroje:

- 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)

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)

UHV cluster v ceitecu

Sample plate insertion

LEEM, PEEM,
micro-LEED

measurement
up to 1500 K

Ion Source
(prep chamber)

L-L

LEEM

Hg Lamp
UVS-300

6x Evaporators (70°)
1x Fast refill
Gas inlet

Sample storage

Sample plate insertion

Ion Source

e-beam heating 1400 °C

DC heating (clean Si only)

No evaporation allowed (yet)

e-beam heating
1400 °C

L-N₂ cooling
Pyrometer

L-L

PREP

Ion Source
ErLEED

Ga - dual filament source
In - dual filament source
Al - cold lip source
As cracker
C - carbon effusion cell
Si - high temperature cell
Sb - Cold lip CLC

e-beam heating
800 °C (1200 °C)
Pyrometer

MBE

Cells: Ga, As, In,
Al, Sb, Si, C

RHEED
Beam flux mon.
Quartz MB.

quartz viewports

Linear transfer system

PLD

Laser: 248nm,
700 mJ, 10Hz

ozone assisted
growth
masking option
high pres. RHEED

L-L

Laser: 248nm, 700 mJ, 10Hz
laser heating 1100 °C
laser scanning

PES

2D CCD detector

Mg/Al X-ray (XPS)
UVS-300 (ARPES)

Flood gun

e-beam heating
800 °C (1200 °C)
L-N₂ cooling

X-ray: 1254.6, 1486.6 eV
UV: 21.2, 42.8 eV

L-L

Sample carrier
insertion

STM

SPM Aarhus 150
(90 - 400 K)

3x evaporator
(in meas. pos.)

Gas inlet

Sample storage

Ion Source

e-beam heating
800 °C (1200 °C)

DC heating (all samples)

L-N₂ cooling

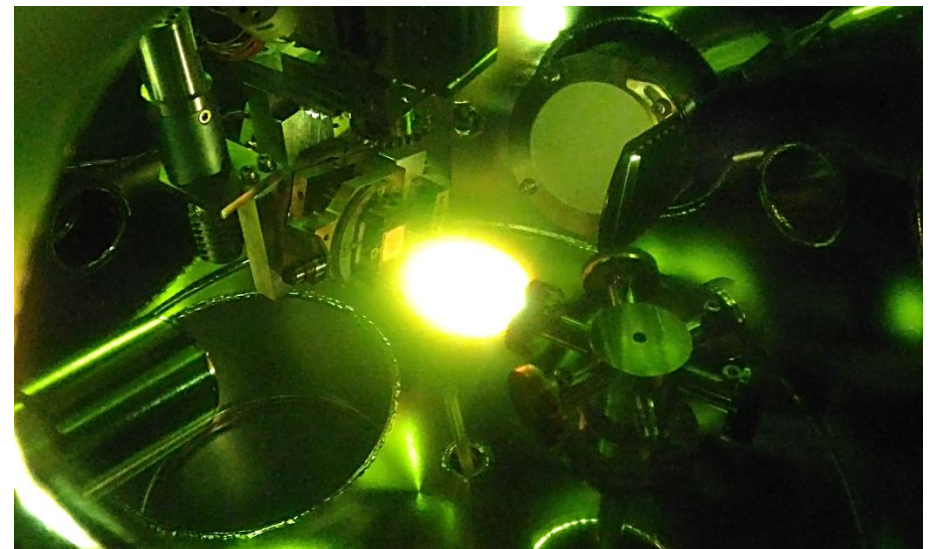
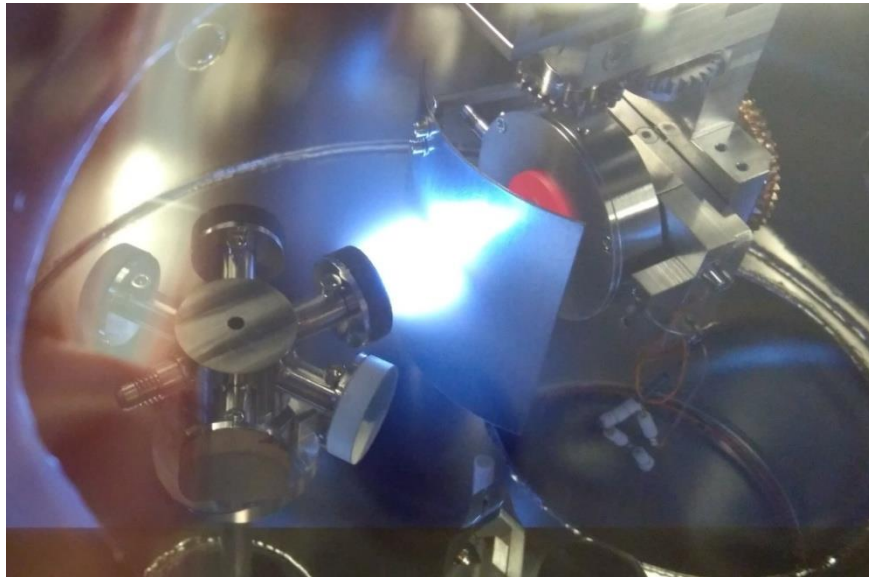
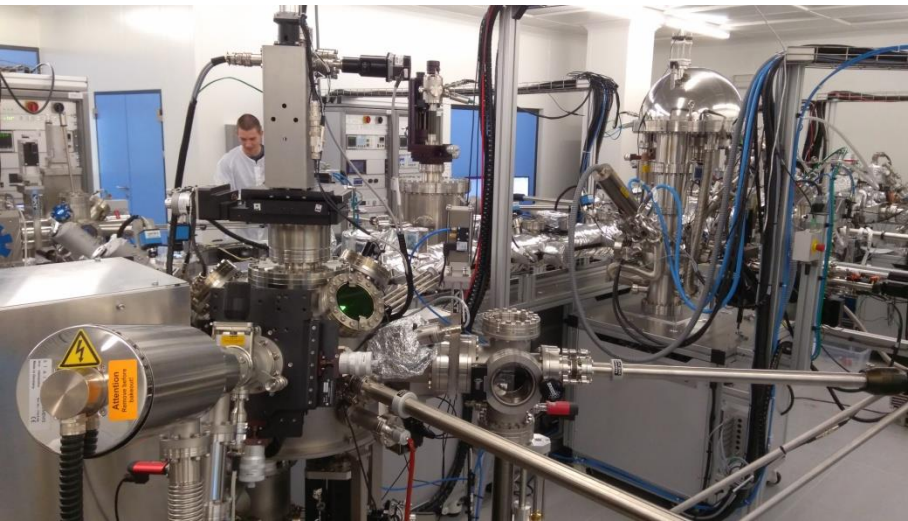
LEIS

L-L

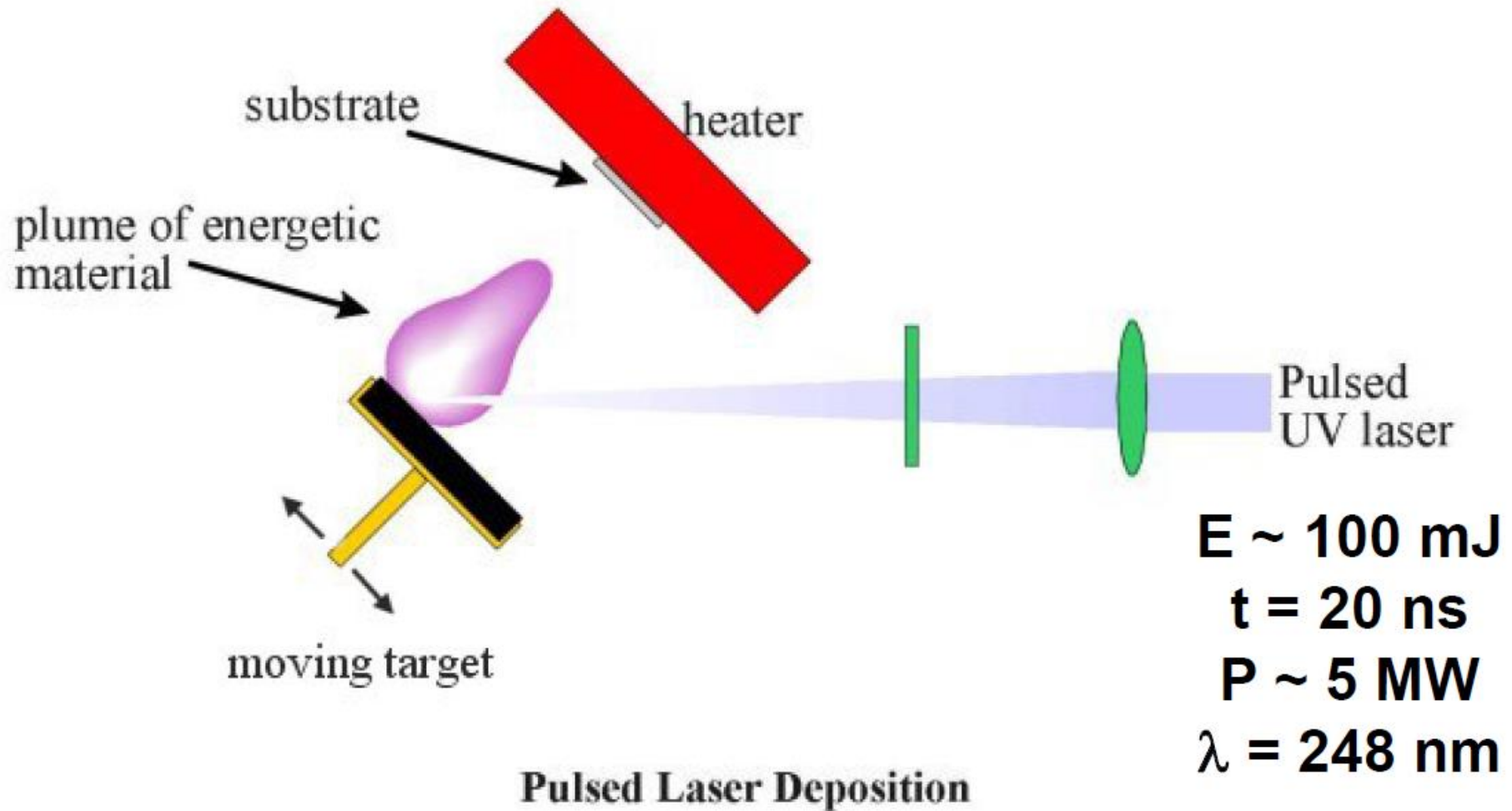
Pulsní laserová depozice

Pulsní laserová depozice (PLD) v rámci CEITECu

- PLD vybavené špičkovou technologií
- tlak 5×10^{-10} mbar
- kontrola růstu s RHEED
- in situ ozonová atmosféra
- ultra homogenní růst se skenováním laserového svazku
- připojené na UHV klastr s analytickými metodami (XPS, ARPES, LEEM, LEED, STM)



Pulsní laserová depozice - princip

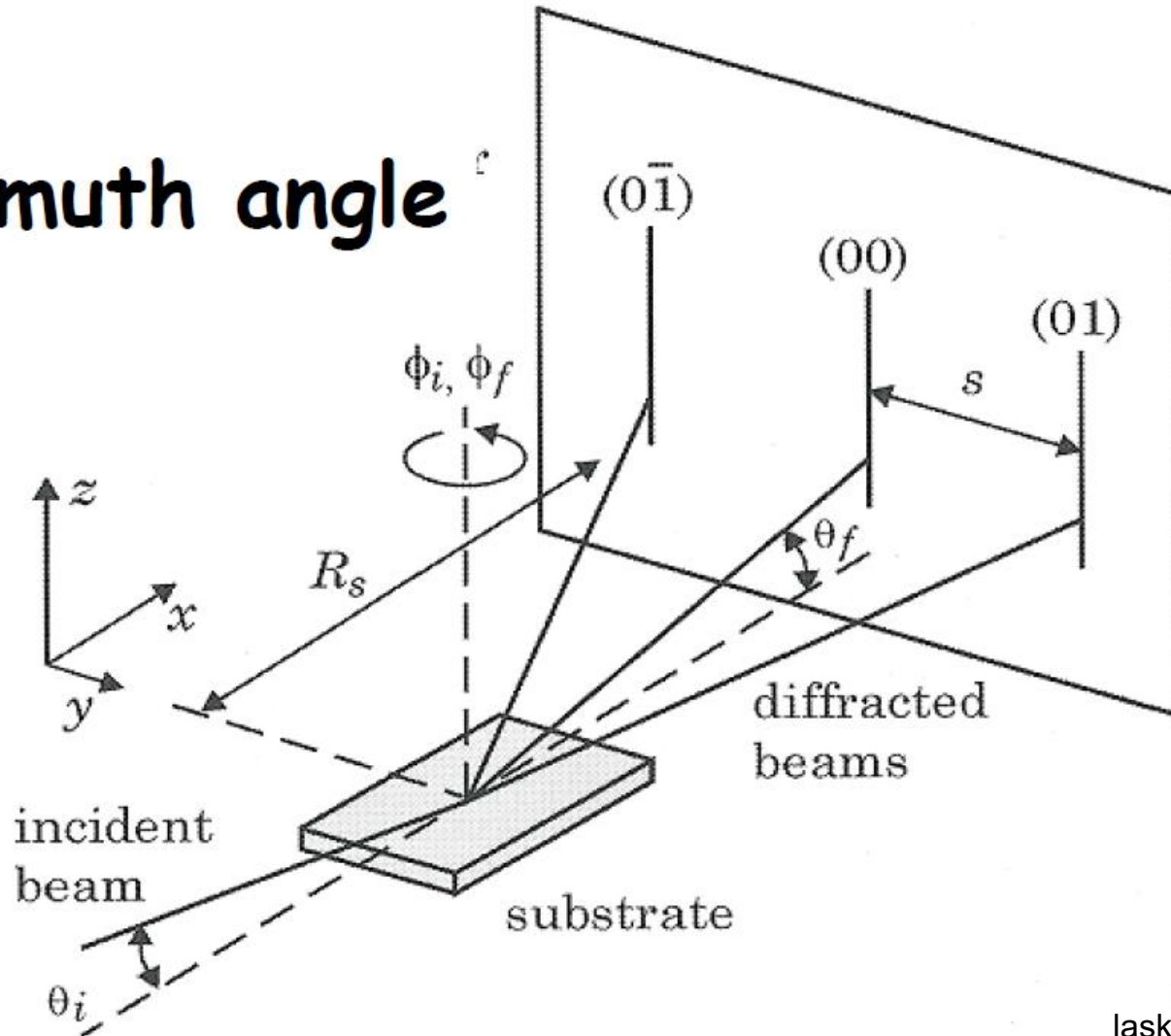


Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)

Diffraction of electron beam from film surface

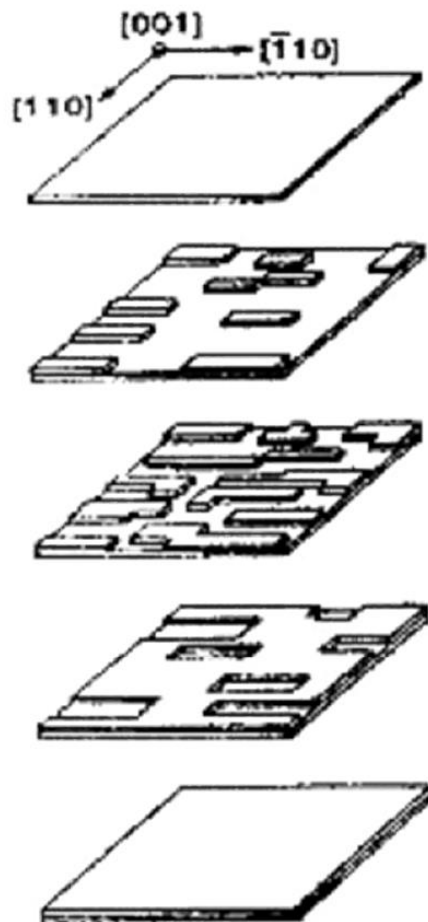
High energy electrons required (~ 30 keV) for high gas pressure

Azimuth angle ϕ

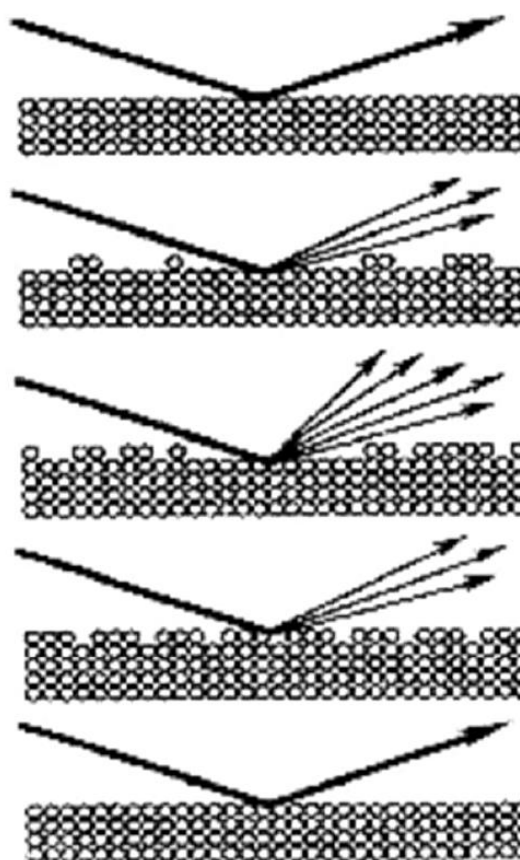


vývoj signálu RHEED při růstu jedné monovrstvy

MONOLAYER GROWTH



ELECTRON BEAM



RHEED SIGNAL

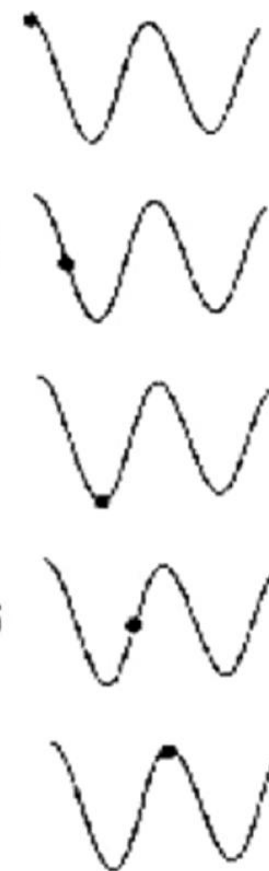
$\bar{\theta} = 0$

$\bar{\theta} = 0.25$

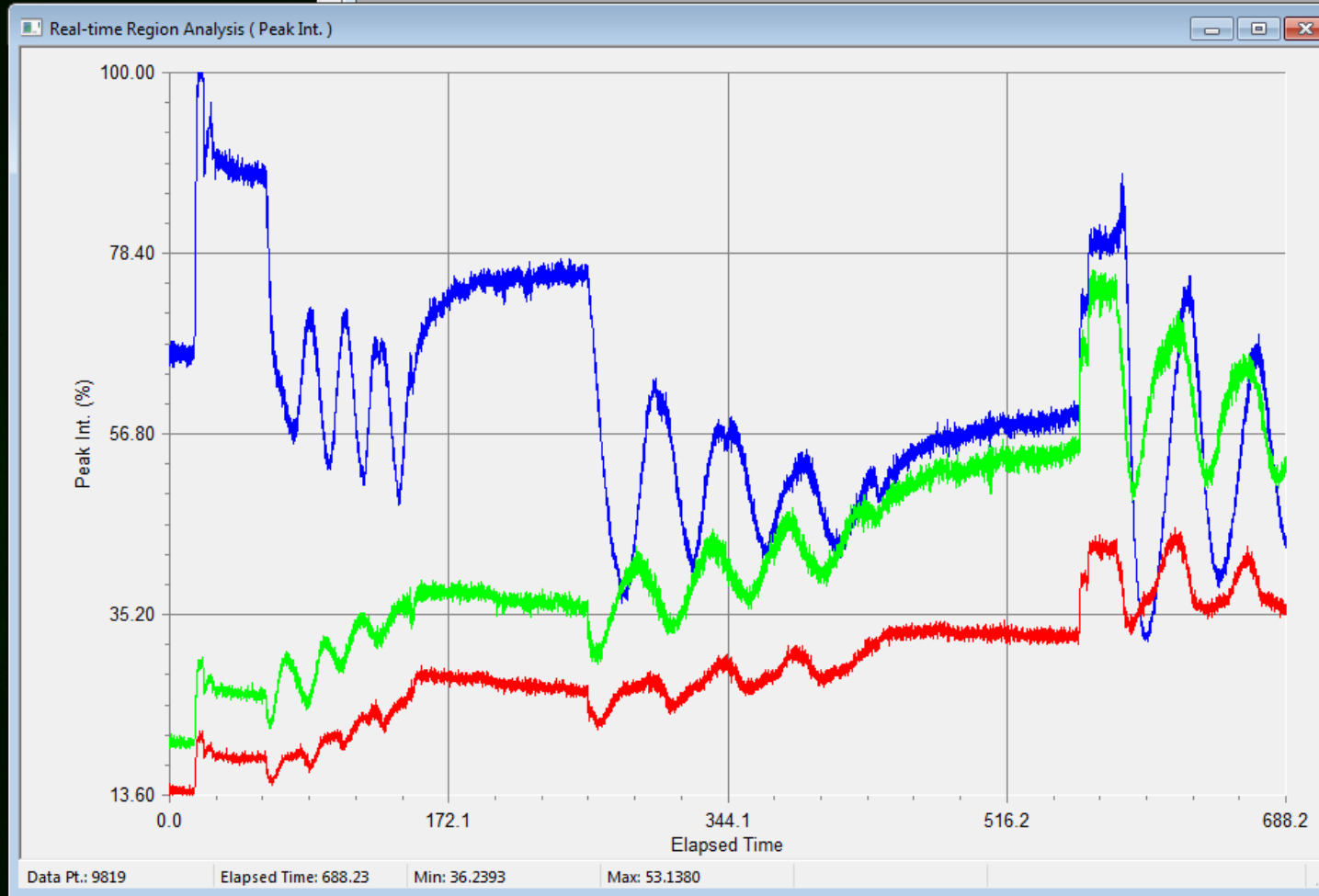
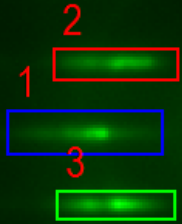
$\bar{\theta} = 0.5$

$\bar{\theta} = 0.75$

$\bar{\theta} = 1.0$



Ukázky z našich prvních růstů homoepitaxe SrTiO_3 na SrTiO_3



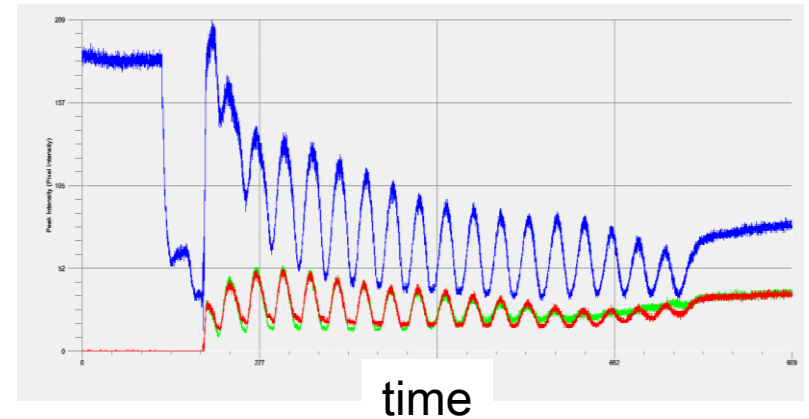
200%

Ukázka RHEEDových oscilací na LaFeO₃ (M. Kiaba)

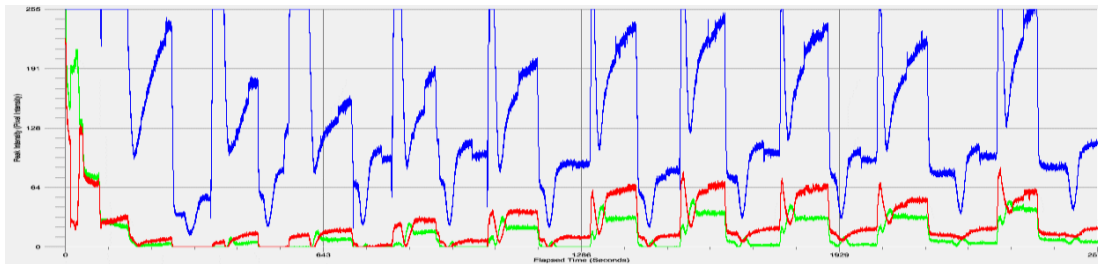
Motivation: tuning the magnetic properties by deposition of monolayer(s) of an antiferromagnetic (LaFeO₃) and semiconducting material (SrTiO₃)

Method: Pulsed laser deposition enables *in-situ* monolayer control by Reflection high electron energy diffraction (RHEED)

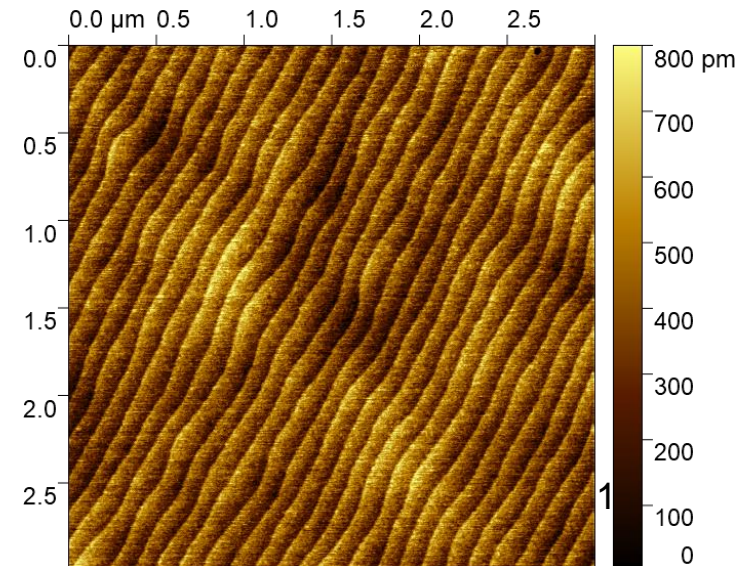
RHEED pattern: 20 monolayers of LaFeO₃



First results: growth of 10x(monolayer of LaFeO₃ - SrTiO₃)



Atomic flatness preserved!



Collaboration:
Prof. G. Koster,
University of Twente,
The Netherlands

RHEED - evaldova konstrukce

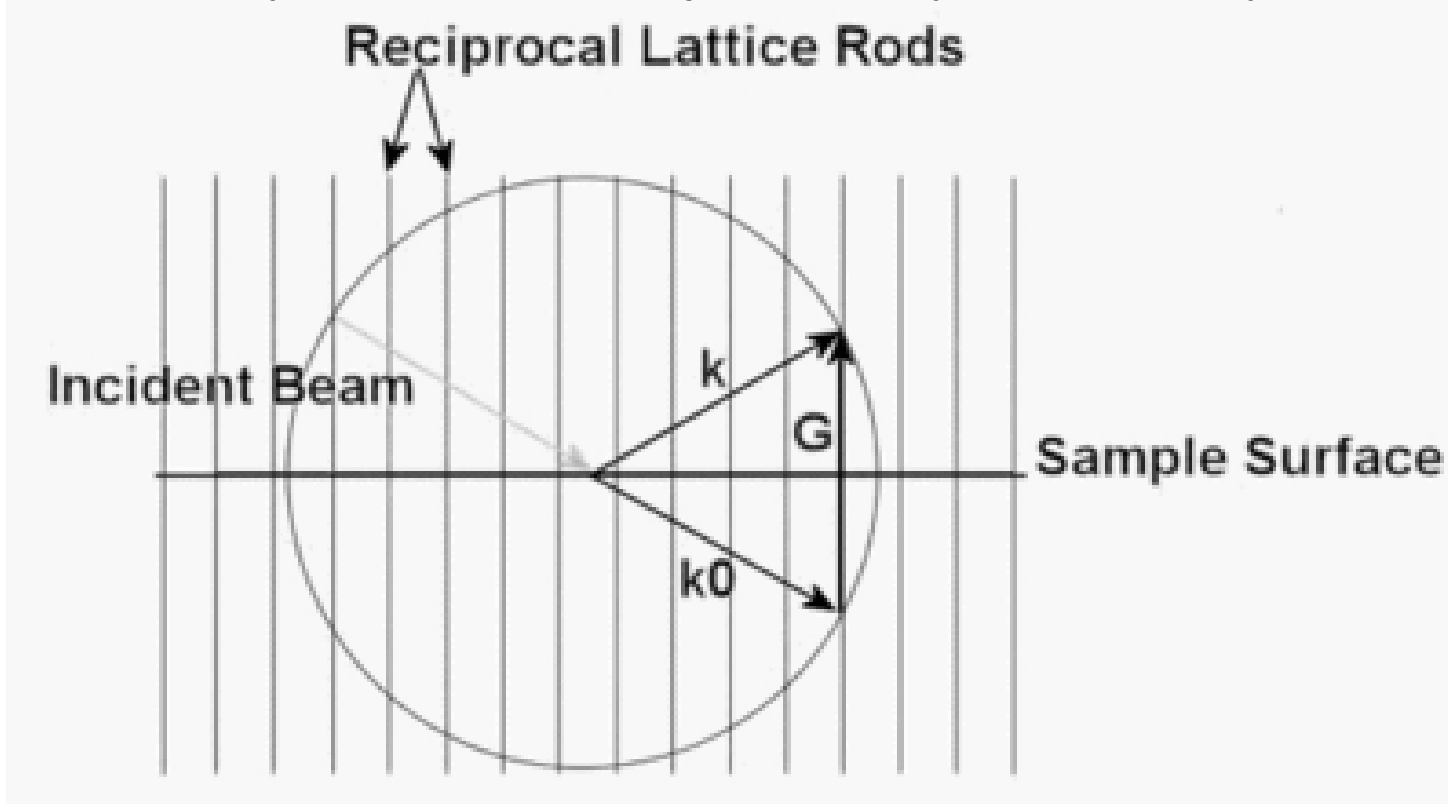
Evaldova konstrukce

-kružnice (sféra) představuje zákon zachování energie u elastického rozptylu

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0|$$

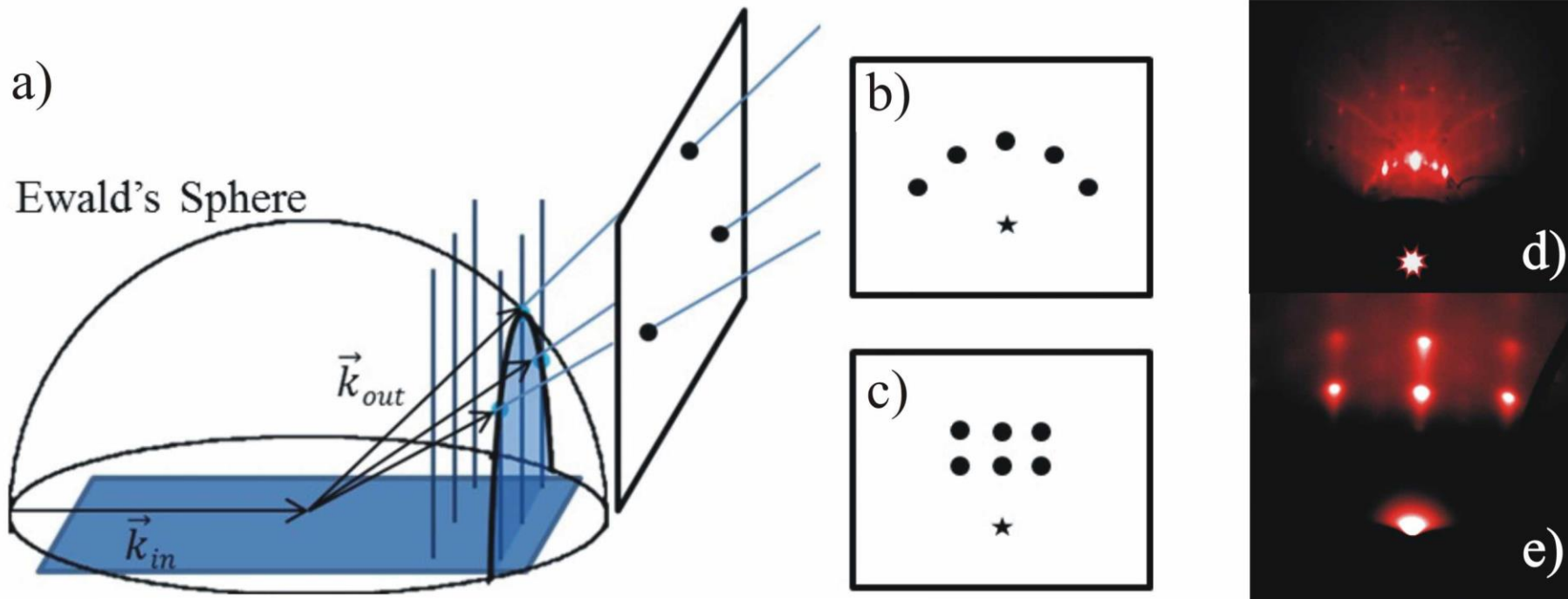
- reciprokou mříž povrchu \mathbf{G} tvoří systém přímek kolmo na povrch a představuje podmínku zákona zachování kvazi-hybnosti, $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}$

- v průniku sféry a reciproké mříže jsou splněny obě podmínky a dochází k difrakci



RHEED - evaldova konstrukce

PLD group Paul Scherrer Institute



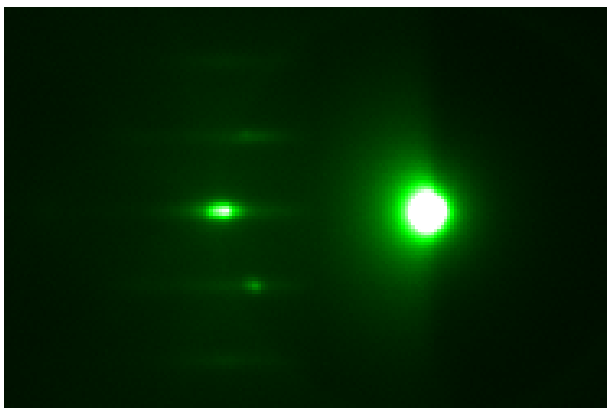
- Ve třech dimenzích se jedná o průnik Evaldovy sféry s přímkami reciprokého prostoru.
- (a)
- difrakce na atomárně hladkém povrchu pak odpovídá difrakčním bodům na kružnici (b)
- na drsném ale monokrystalickém povrchu elektrony difraktují při průchodu ostrůvky a vzniká pravidelný obraz (c)
- na polykrystalické vrstvě (rozorientované monokrystaly) průměrování koncentrických obrazců vznikají koncentrické kružnice

Ukázky RHEED obrazců

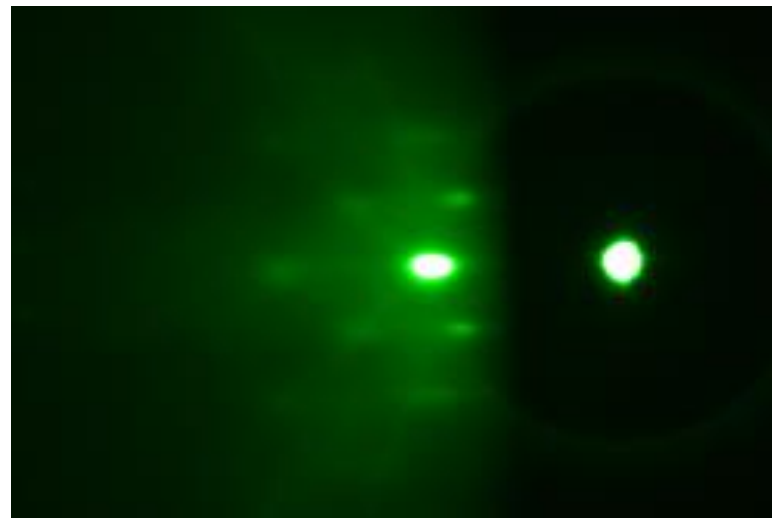
homoepitaxe SrTiO_3 na SrTiO_3

Před růstem:

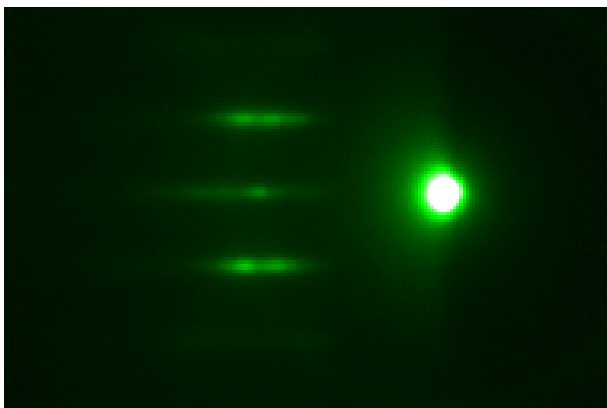
tři tečky na kružnici- atomární rovnost



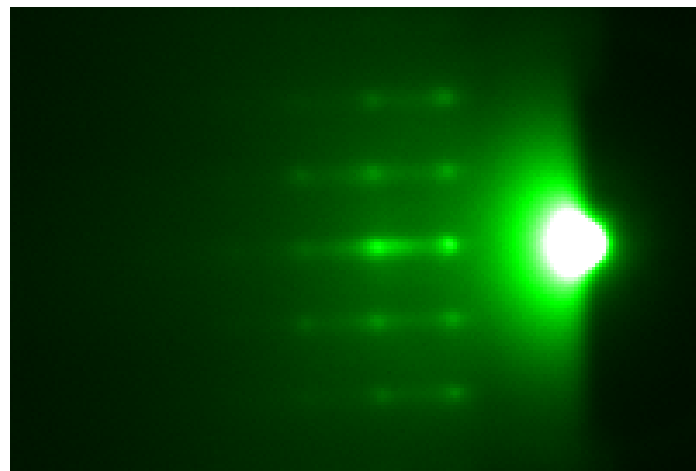
LSAT substrát: náznak 3D difrakční struktury díky malé drsnosti



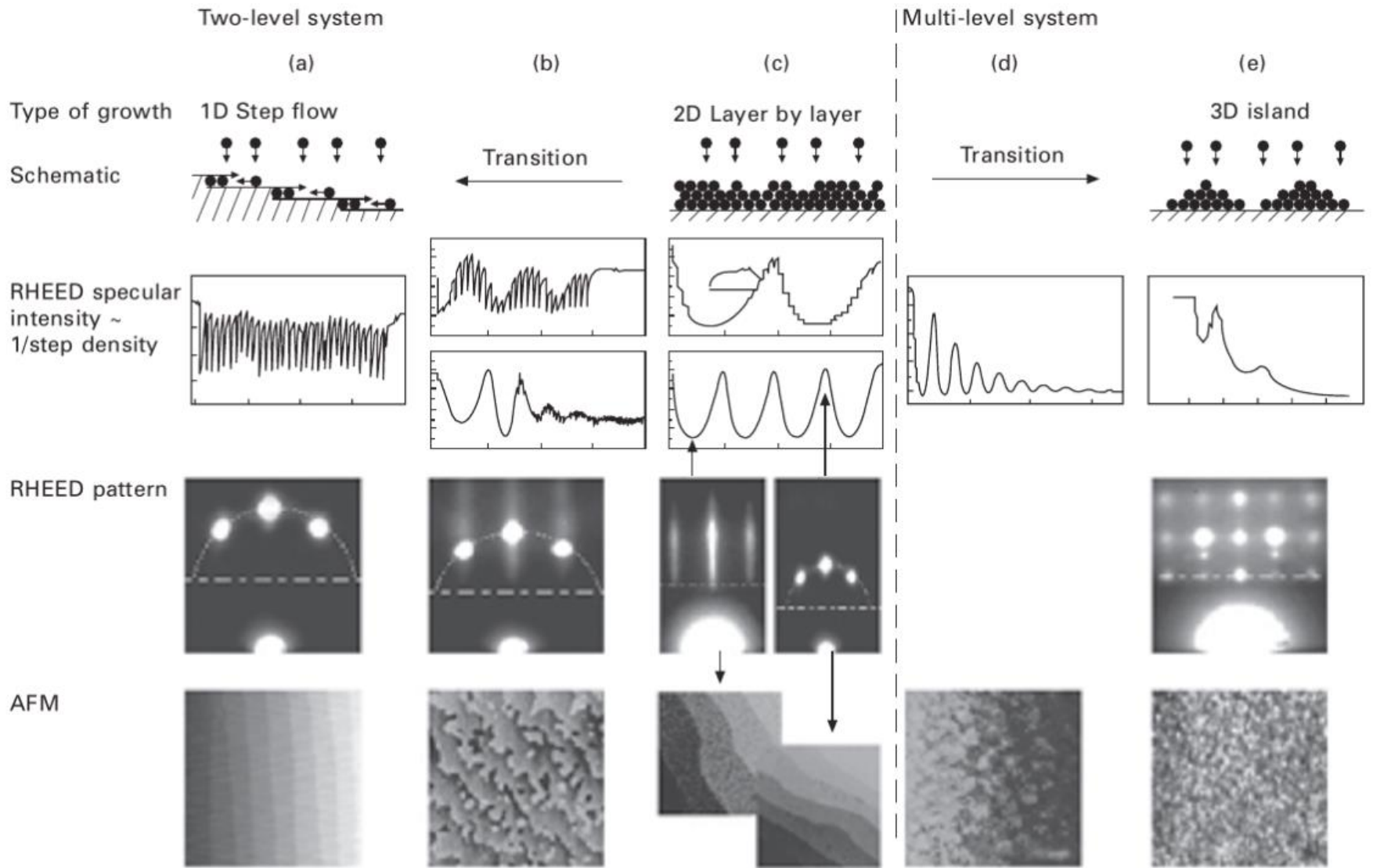
Po růstu: prodloužení teček naznačuje
Přítomnost malé drsnosti (náhodně
uspořádané terasy, a le pořád v podstatě
atomární hladkost



Po růstu $\text{YBaCuO}_7/\text{LSAT}$:
3d difrakční obrazec značí poměrně velkou
drsnost vřádu několika monovrstev



Ukázky RHEED obrazců

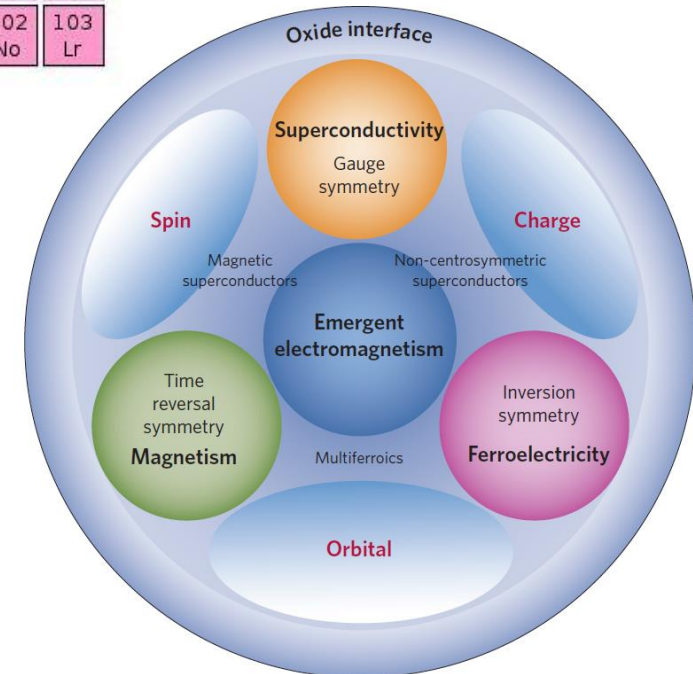


Oxidy přechodových kovů

Group → ↓ Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be	Transition Metals (d-block)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg																
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
Lanthanides			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Actinides			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Veliká různost elektronových stavů, např.:

- supravodivost (oxidy Cu – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7\dots$)
- fero- a antiferro -magnetizmus (oxidy Mn, Co, Cr, Ni..., např. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$)
- feroelektrika (oxidy Ti, např. BaTiO_3)
- multiferroika ($\text{BiFeO}_3\dots$)
- přechod kov-izolátor (oxidy Mn, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$)
- polovodiče ($\text{SrTiO}_3\dots$)
- izolanty (LaAlO_3)



3d orbitaly a interakce mezi nimi na rozhraní

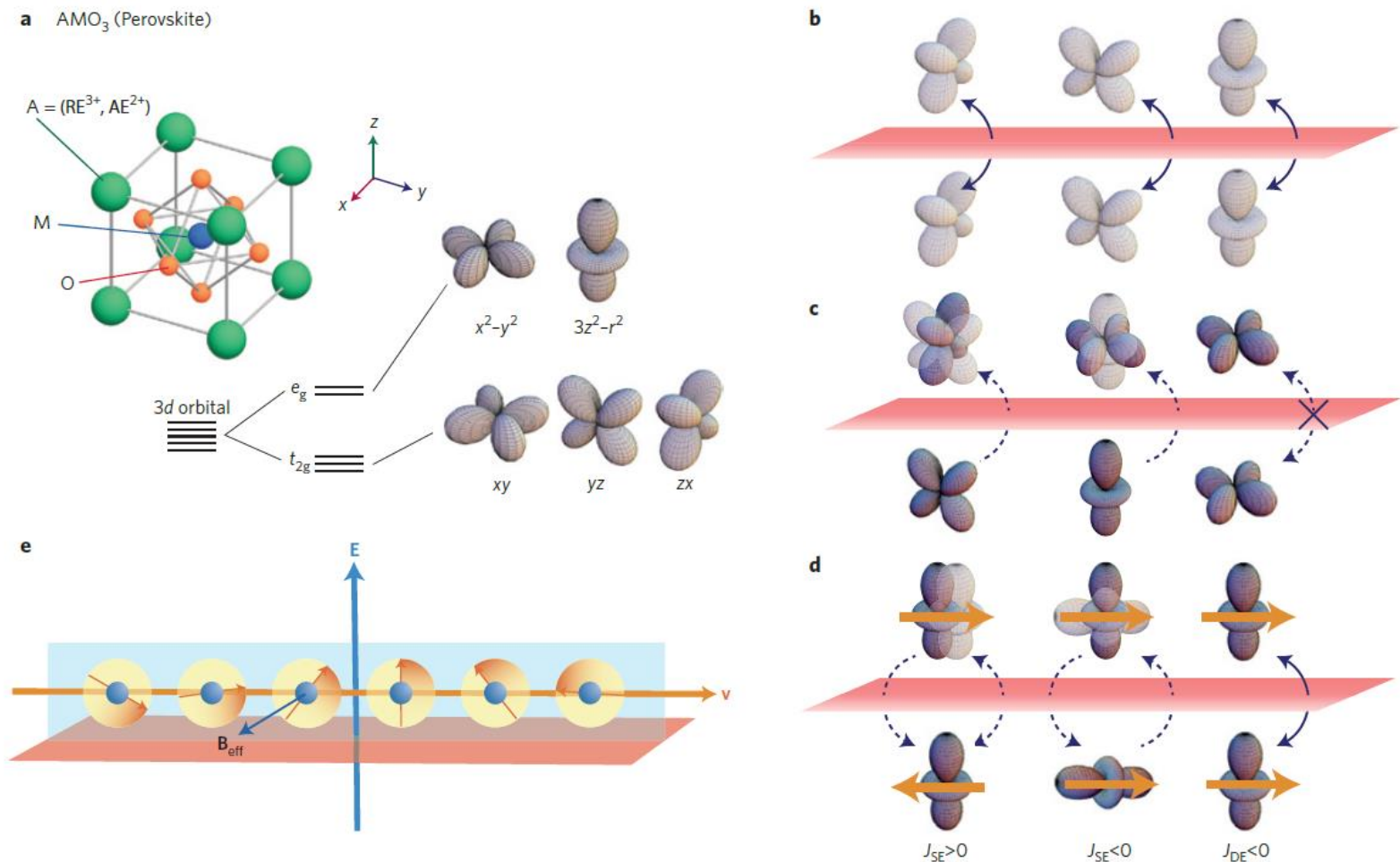


Figure 2 | Orbital and spin configurations at interfaces. **a**, Perovskite structure and orbital energy levels under the cubic crystal field due to oxygen ions. RE, rare earth elements; AE, alkaline earth elements. **b**, Allowed hopping matrix elements between orbitals across the interface (red). **c**, 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 ($J_{SE} > 0$) using the same orbital in the intermediate state; middle, ferromagnetic super-exchange interaction between different orbitals; right, double-exchange interaction ($J_{DE} < 0$) 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.

Příklad z PLD růstu: nové supravodiče z BaCuO_2 a SrCuO_2

Norton et al, Science (1994)

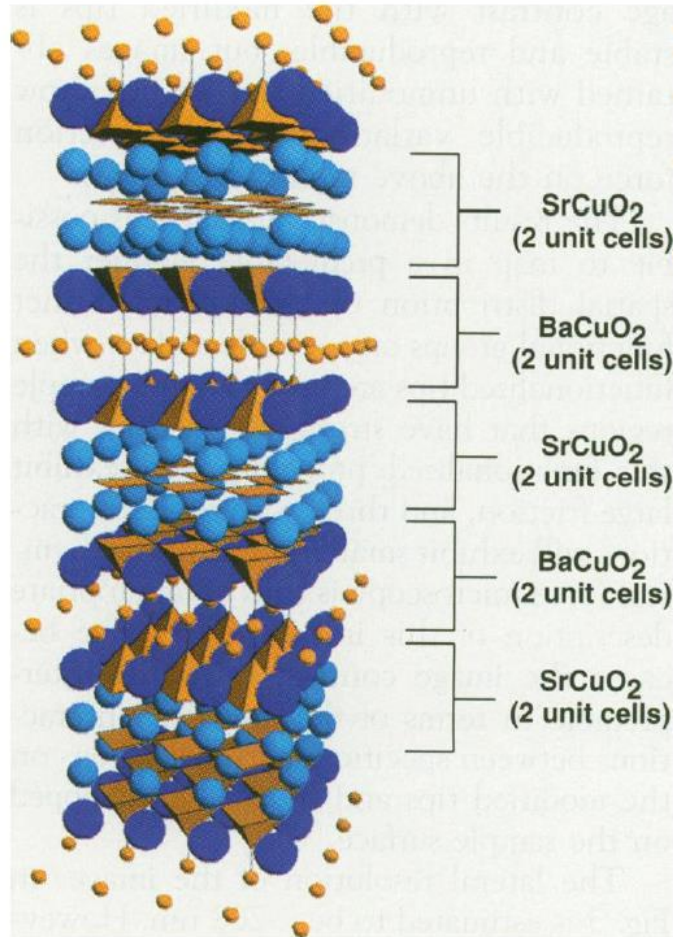


Fig. 1. Structural model of a 2×2 SrCuO_2 - BaCuO_2 superlattice compound, also designated as $\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8+\delta}$. The Ba, Sr, and Cu atoms are represented by the large, medium, and small spheres, respectively. The CuO_4 and CuO_5 units are shown as shaded polyhedra.

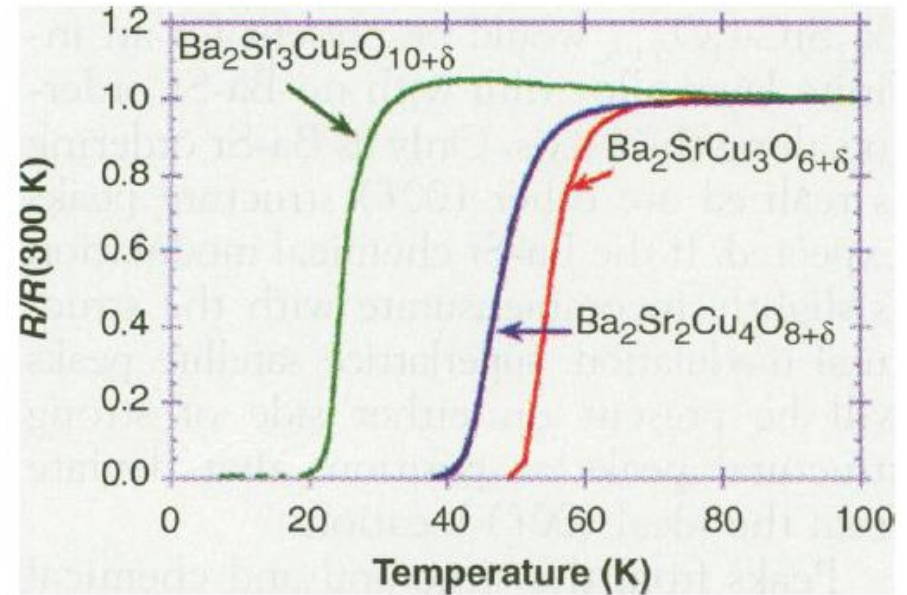
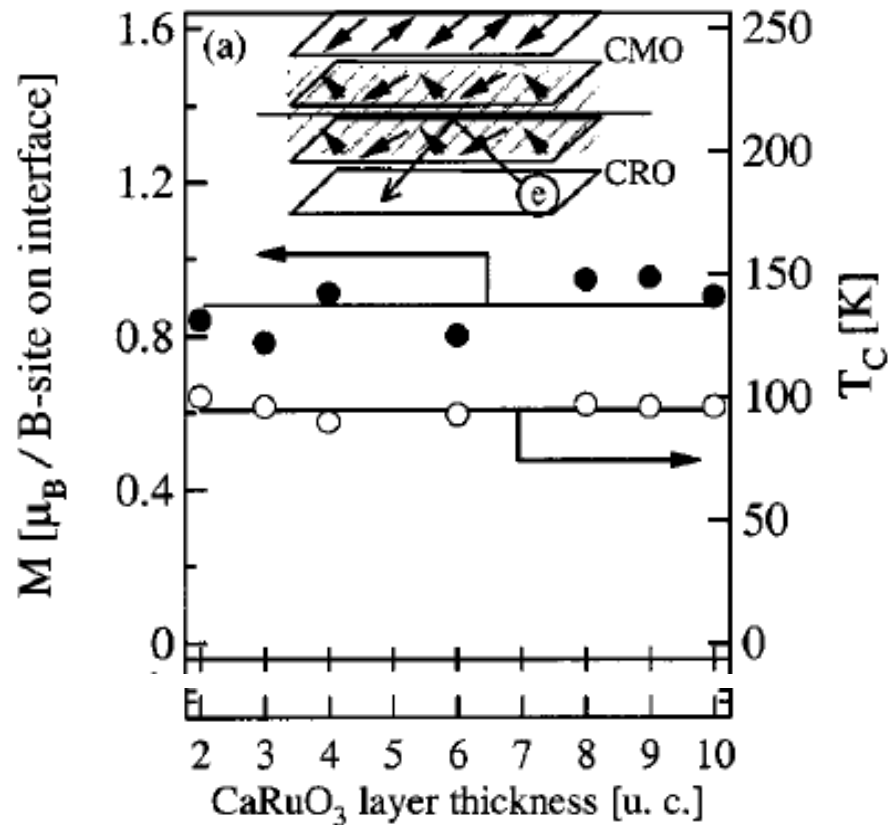


Fig. 3. Normalized resistance plotted as a function of temperature for the $n = 2, 3,$ and 4 members of the $\text{Ba}_2\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+2+\delta}$ series.

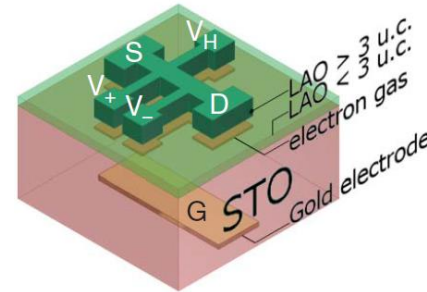
- materiály BaCuO_2 a SrCuO_2 samostatně nejsou supravodivé
- v supermřížce vykazují supravodivost až 50-60 K

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

Ferromagnetické rozhraní mezi antiferomagnetem CaMnO_3 a paramagnetickým kovem CaRuO_3



2D supravodivost na rozhraní mezi izolátory LaAlO_3 (LAO) a SrTiO_3 (STO)



Cavaglia et al, Nature (2008)

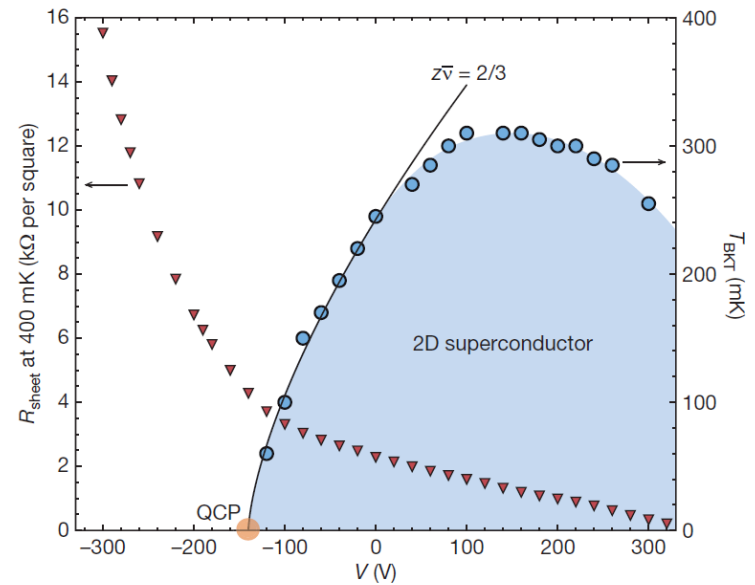
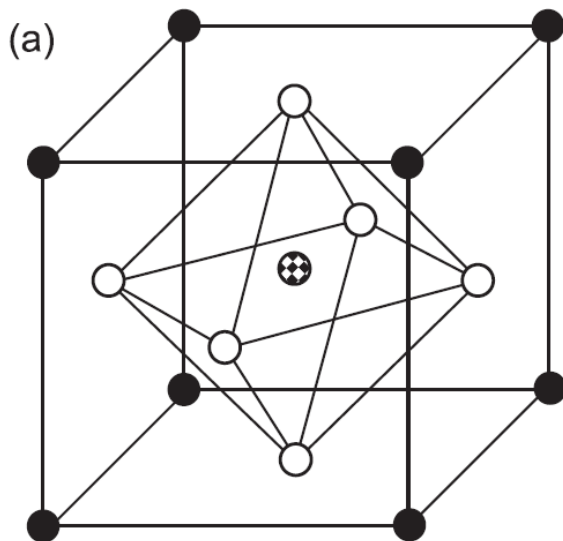


Figure 3 | Electronic phase diagram of the LaAlO_3 / SrTiO_3 interface. Critical temperature T_{BKT} (right axis, blue dots) is plotted against gate voltage, revealing the superconducting region of the phase diagram. The solid line describes the approach to the quantum critical point (QCP) using the scaling relation $T_{\text{BKT}} \propto (V - V_c)^{z\bar{\nu}}$, with $z\bar{\nu} = 2/3$. Also plotted is normal-state sheet resistance, measured at 400 mK (left axis, red triangles) as a function of gate voltage.

Takahashi et al, APL, (2001)

Perovskitová struktura oxidů přechodových kovů

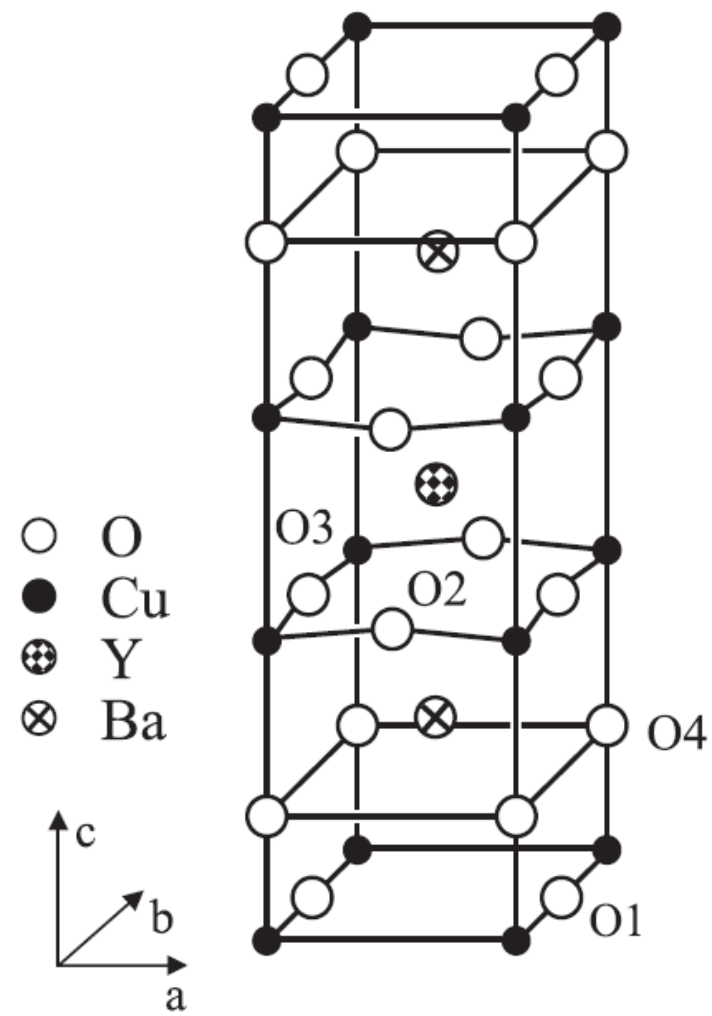
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, ferromagnet, $T_{\text{Curie}}=370\text{ K}$



La,Ca,Sr,Ba ●
Mn ⊕
○ ○

- perovskitová struktura společná většině oxidů přechodových kovů
- materiály lze možno kombinovat na atomární úrovni, tzv. epitaxní růst.
- Lze tak růst multivrstvy s atomárně hladkými rozhraními a de facto vytvářet nové materiály (supermřížky)

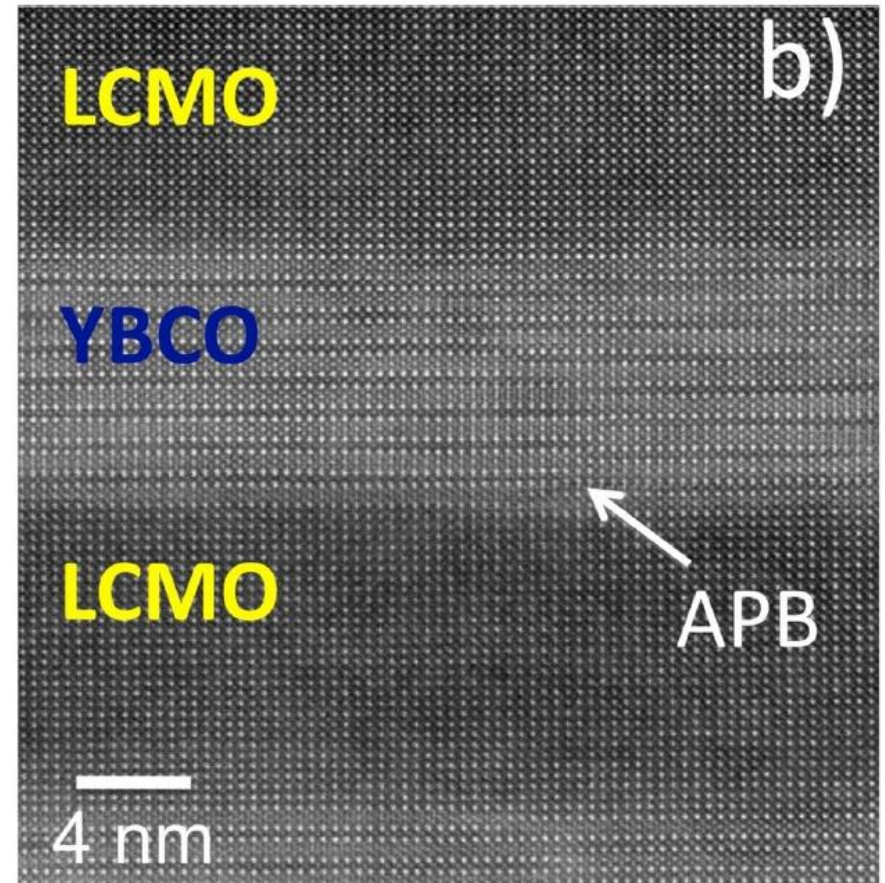
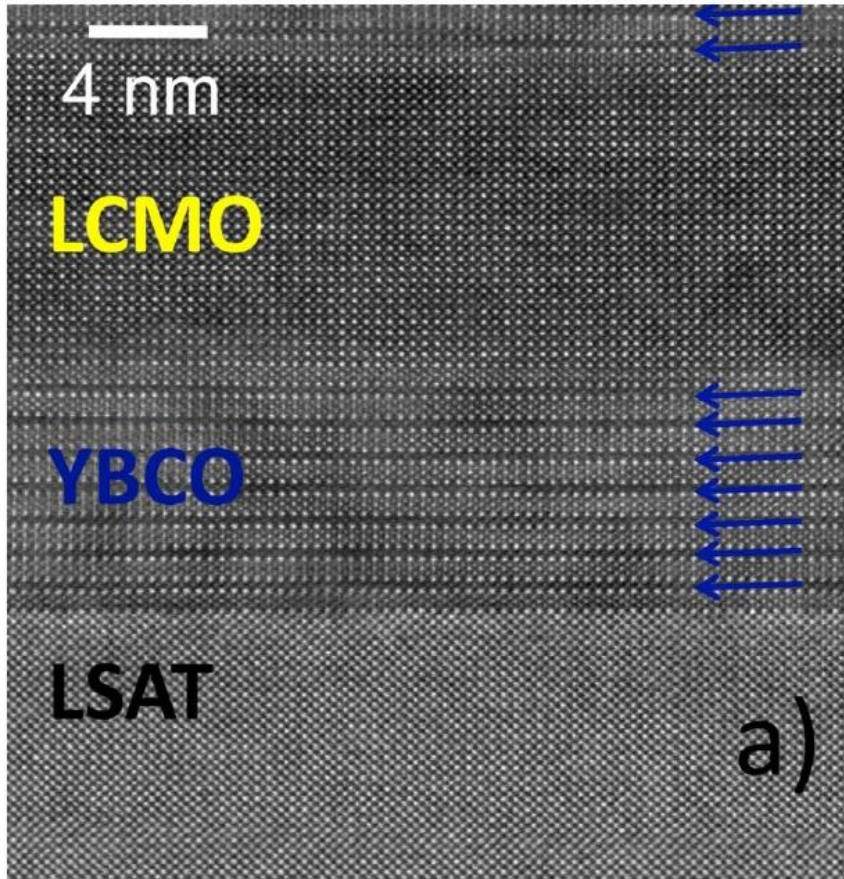
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
supravodič, $T_c=92\text{ K}$



multivrstvy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7(n)/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3(m)$

soupeření mezi magnetismem ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$) a supravodivostí ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$)

snímek z transmisního elektronového mikroskopu – atomární rozlišení



Příprava substrátu

leptání a žíhání substrátů tak, aby povrch byl atomárně hladký

atomární schodky díky (přirozené) rozorientaci povrchu SrTiO_3

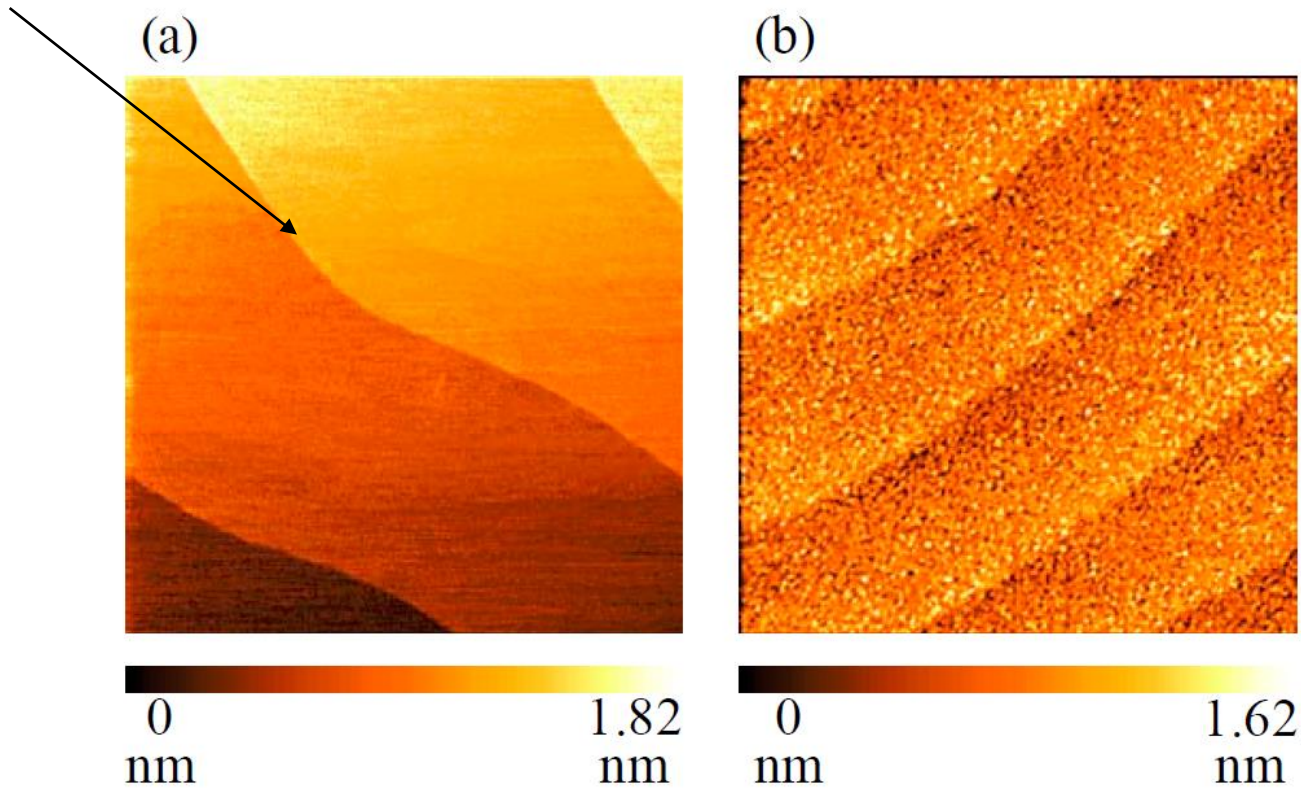
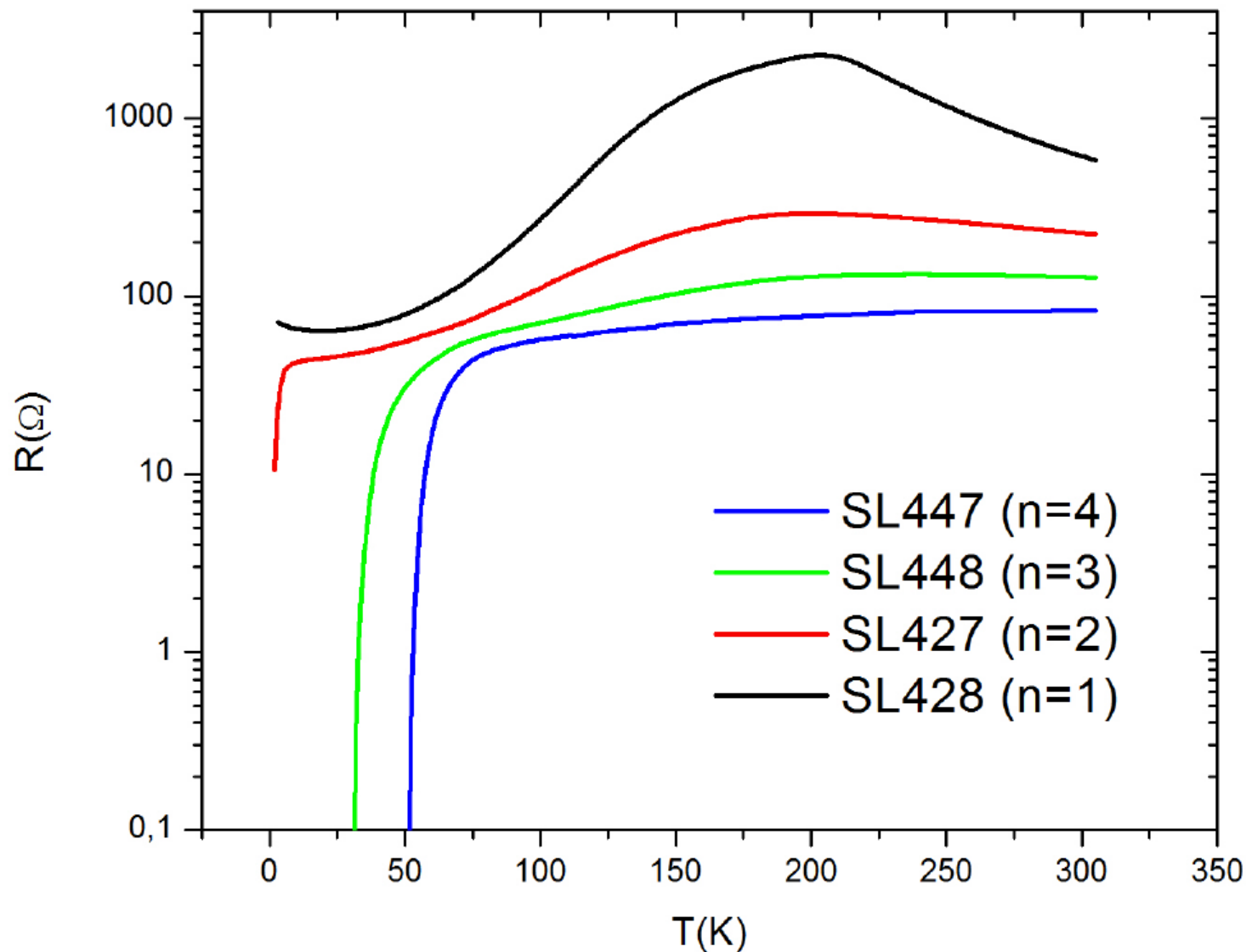


Figure 3 The $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ surface image of (a) surface treated $\text{STO}(100)$ substrate and (b) LFO thin film.

již dvě dvouvrstvy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ jsou supravodivé ($n=2$)



zásadní role rozhraní

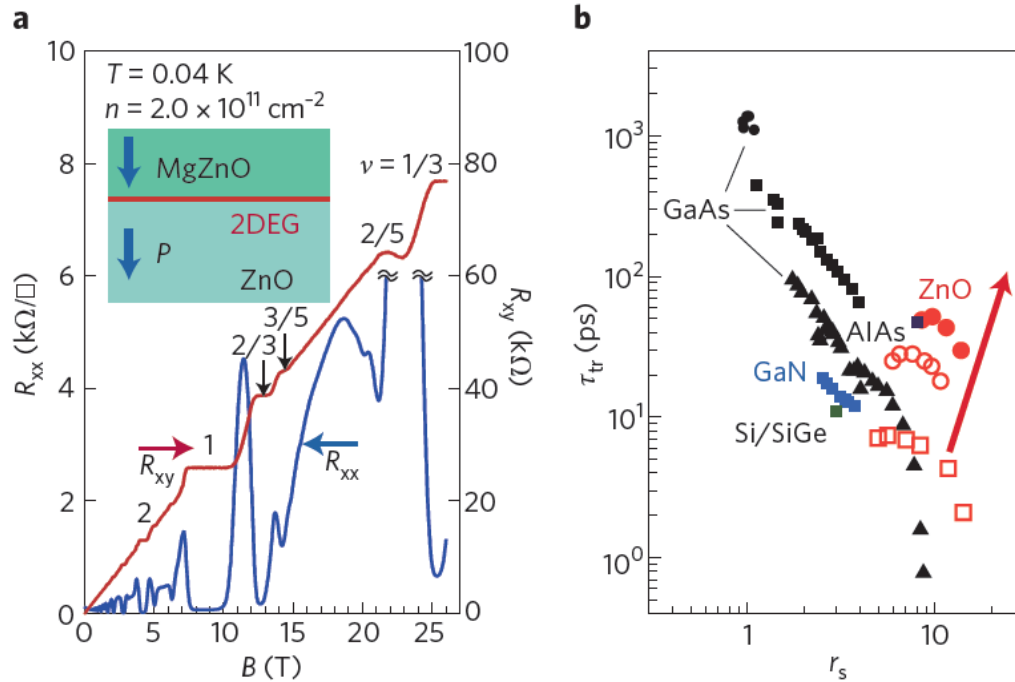


Figure 8 | Fractional quantum Hall effect in ZnO. **a**, Longitudinal resistance R_{xx} (blue) and Hall resistance R_{xy} (red) of a 2DEG formed at a MgZnO/ZnO interface. Inset: depicts a cross-sectional schematic of the heterostructure. **b**, Comparison of 2DEGs in various semiconductors as functions 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 $300,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, což umožňuje vidět např. zlomkový kvantový Hallův jev
- rozhraní mezi oxidy přechodových kovů získávají často jiné vlastnosti než objemové materiály

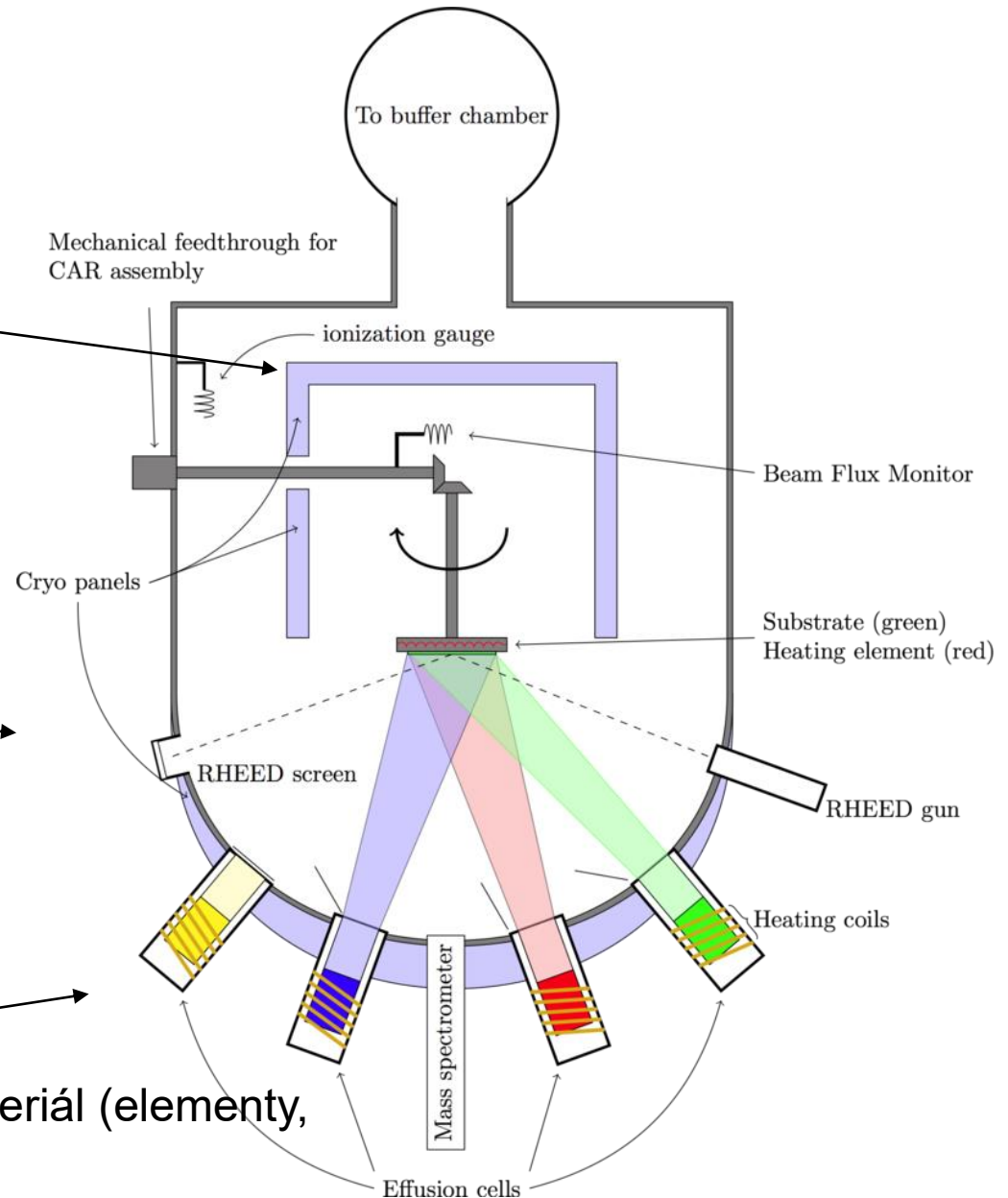
Epitaxe molekulárních svazků

Epitaxe molekulárních svazků

kryopanely absorbující materiál který mine substrát

RHEED: reflection high energy electron diffraction

Knudsenovy efusní cely: žavený materiál (elementy, např. Ga, As,)



Knudsenova efusní cela

- na každý element je potřeba jedna cela
- je nutná kalibrace toku vzhledem k ostatním elementům

nevýhody: finanční náročnost při změně elementů

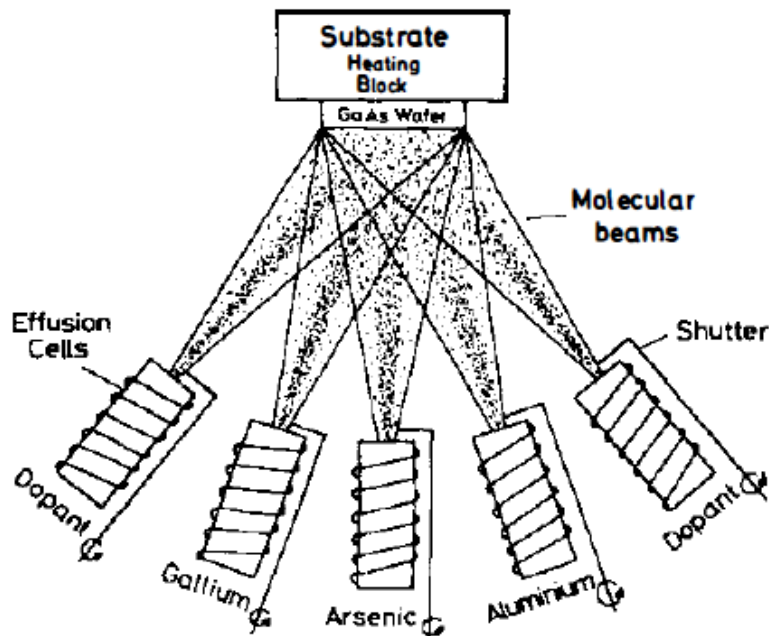
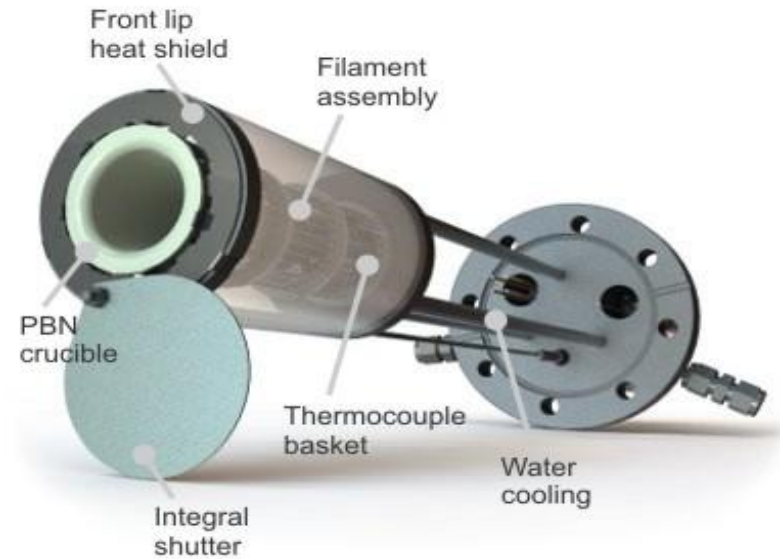


Figure 1 Schematic illustration of the basic evaporation process for molecular beam epitaxy of intentionally doped GaAs and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Ploog, 1981

charakteristiky MBE

- nízká depoziční rychlost ~ monovrstva/s
- in-situ kontrola atomárního složení vrstev pomocí RHEED
- prostředí ultravysokého vakua $\sim 10^{-10}$ 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

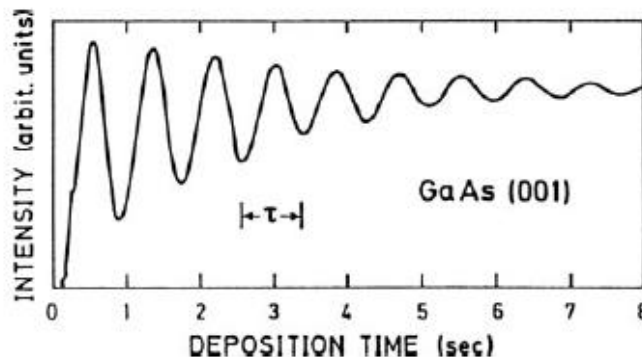
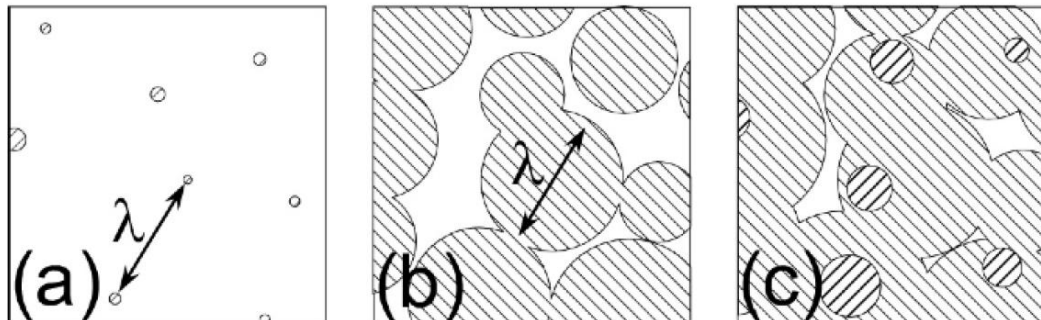
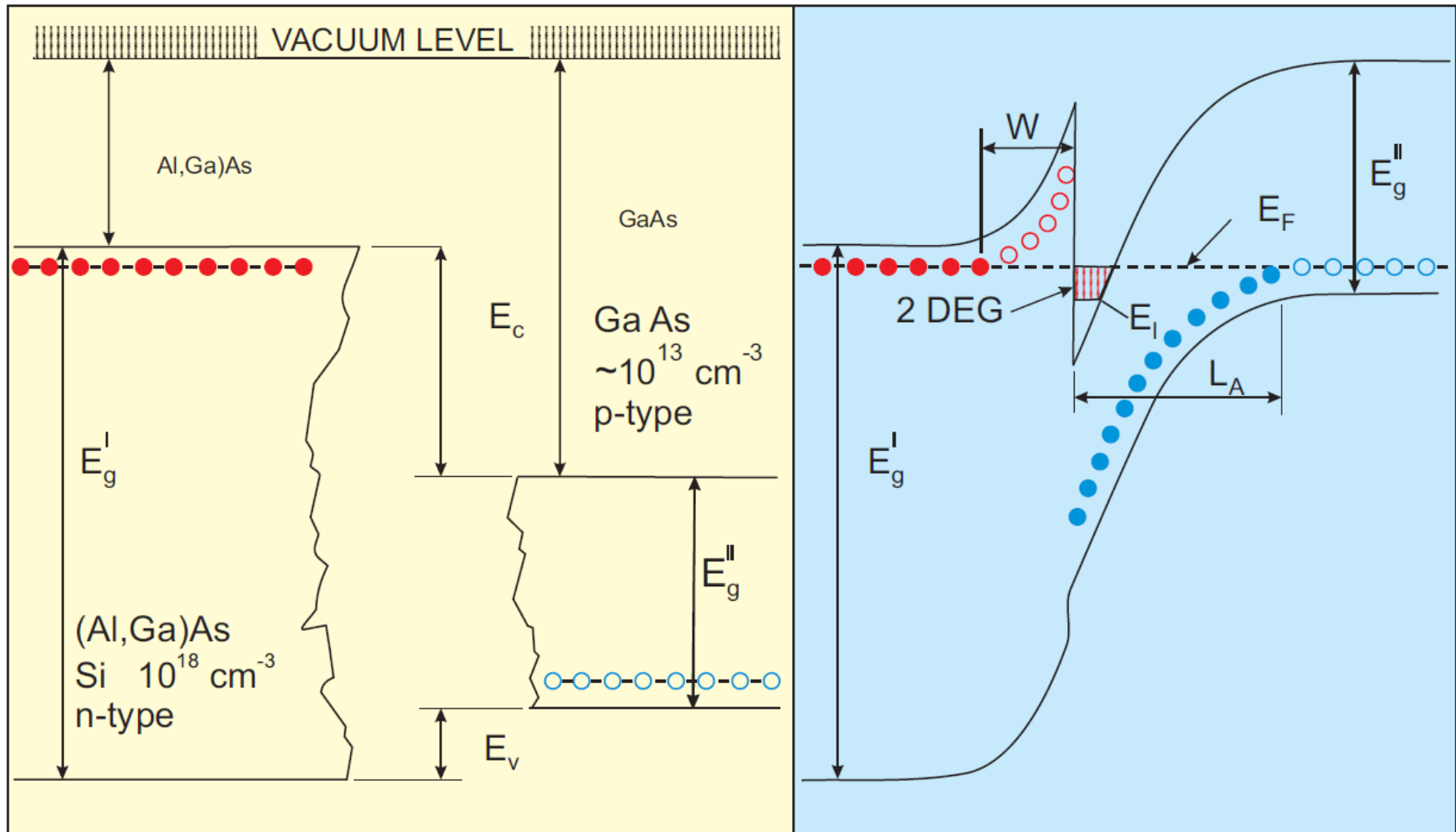


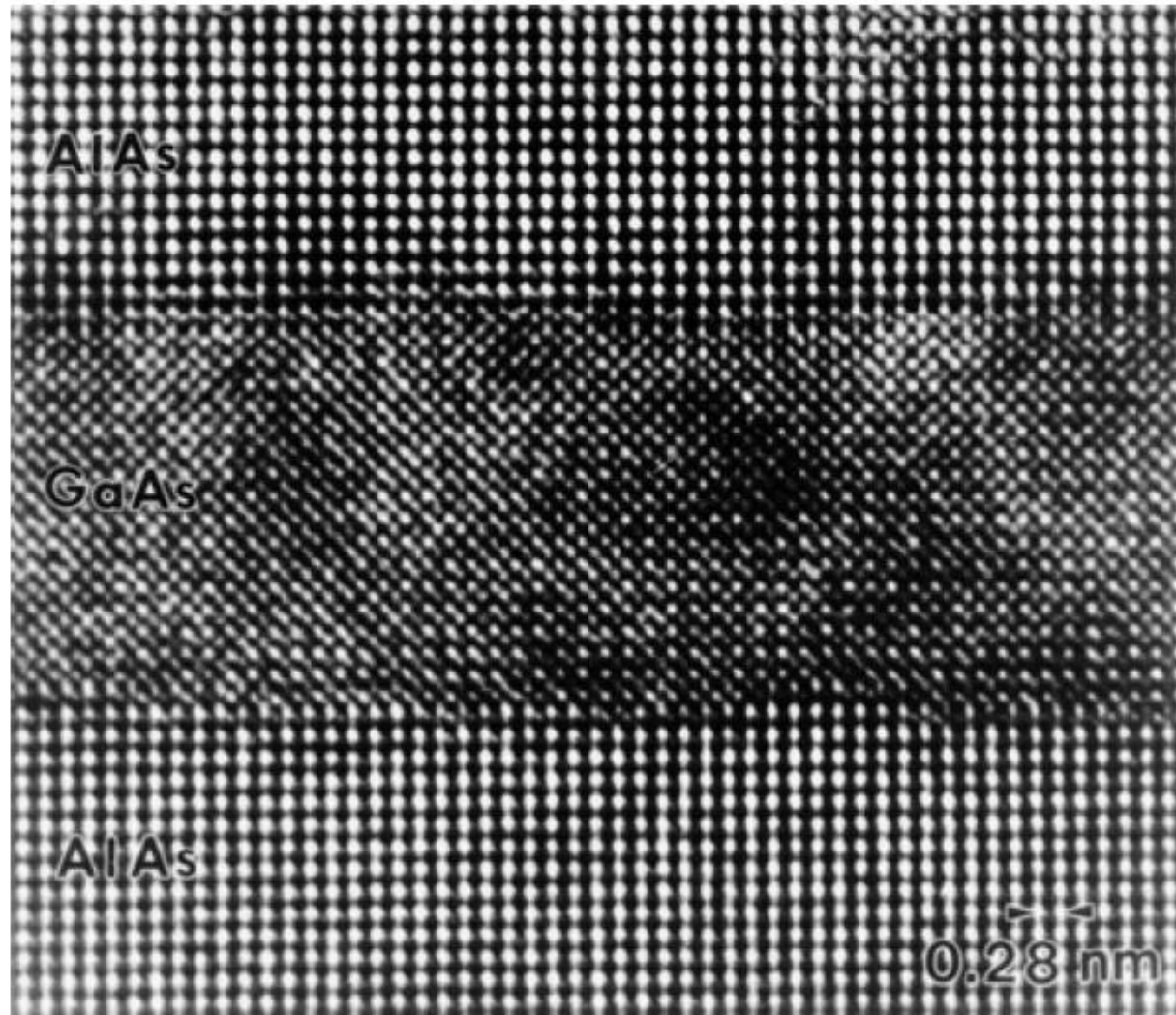
Fig. 2.7 RHEED oscillations measured during MBE growth of GaAs(001). The intensity of the particular RHEED spot is measured as a function of deposition time. The oscillation period τ indicates the completion of a monatomic layer

2D elektronový plyn v GaAs-AlGaAs struktúre

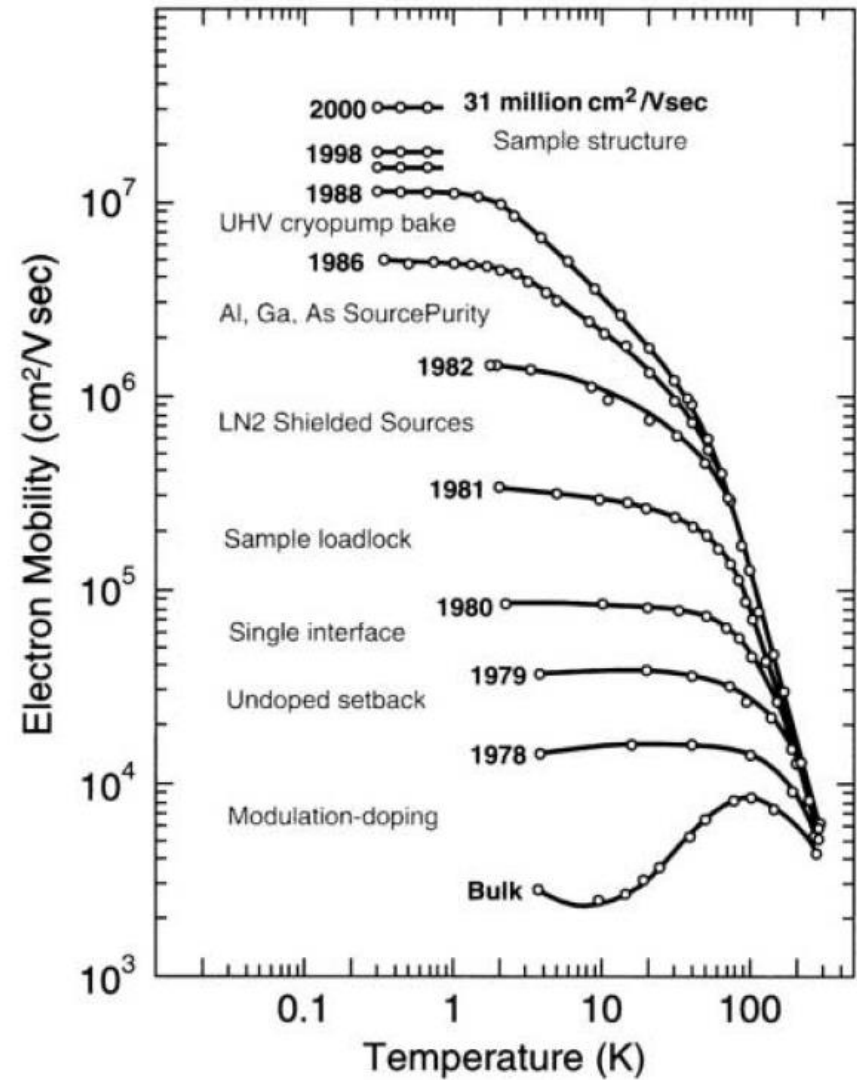


snímek z transmisního elektronového mikroskopu – atomární rozlišení

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]



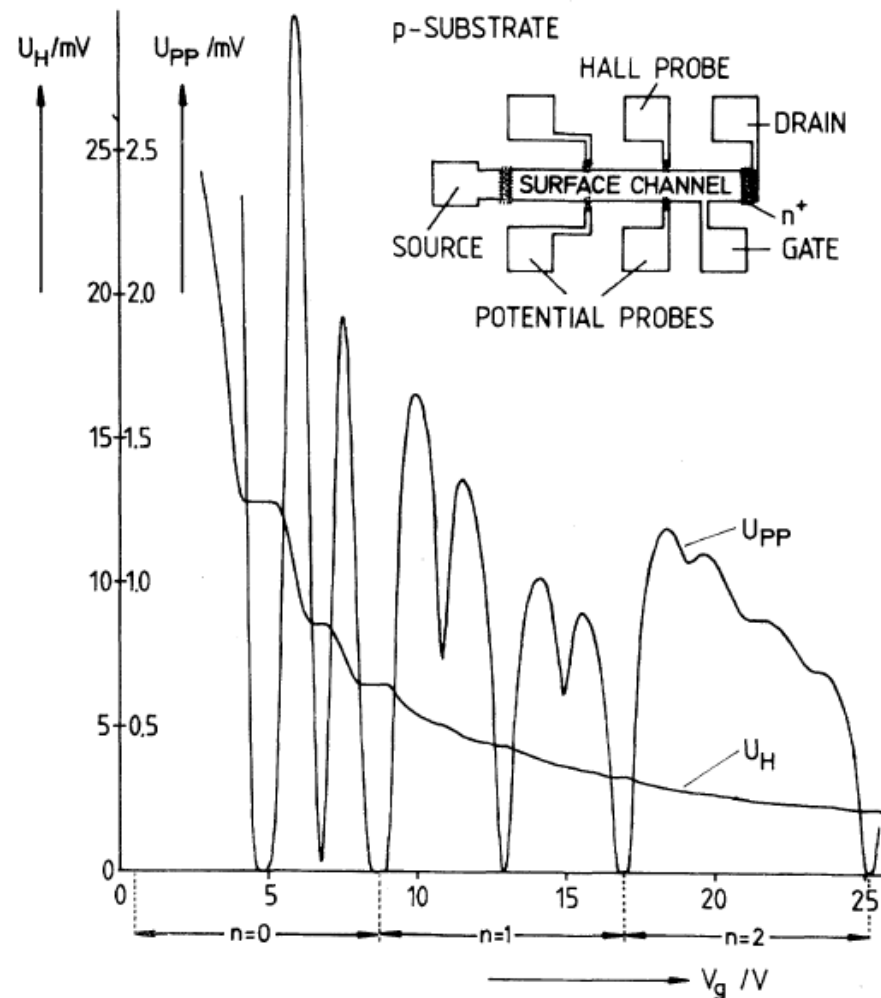
Zlepšování pohyblivosti v závislosti na „čase“



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 jev

• nobelova cena 1985

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

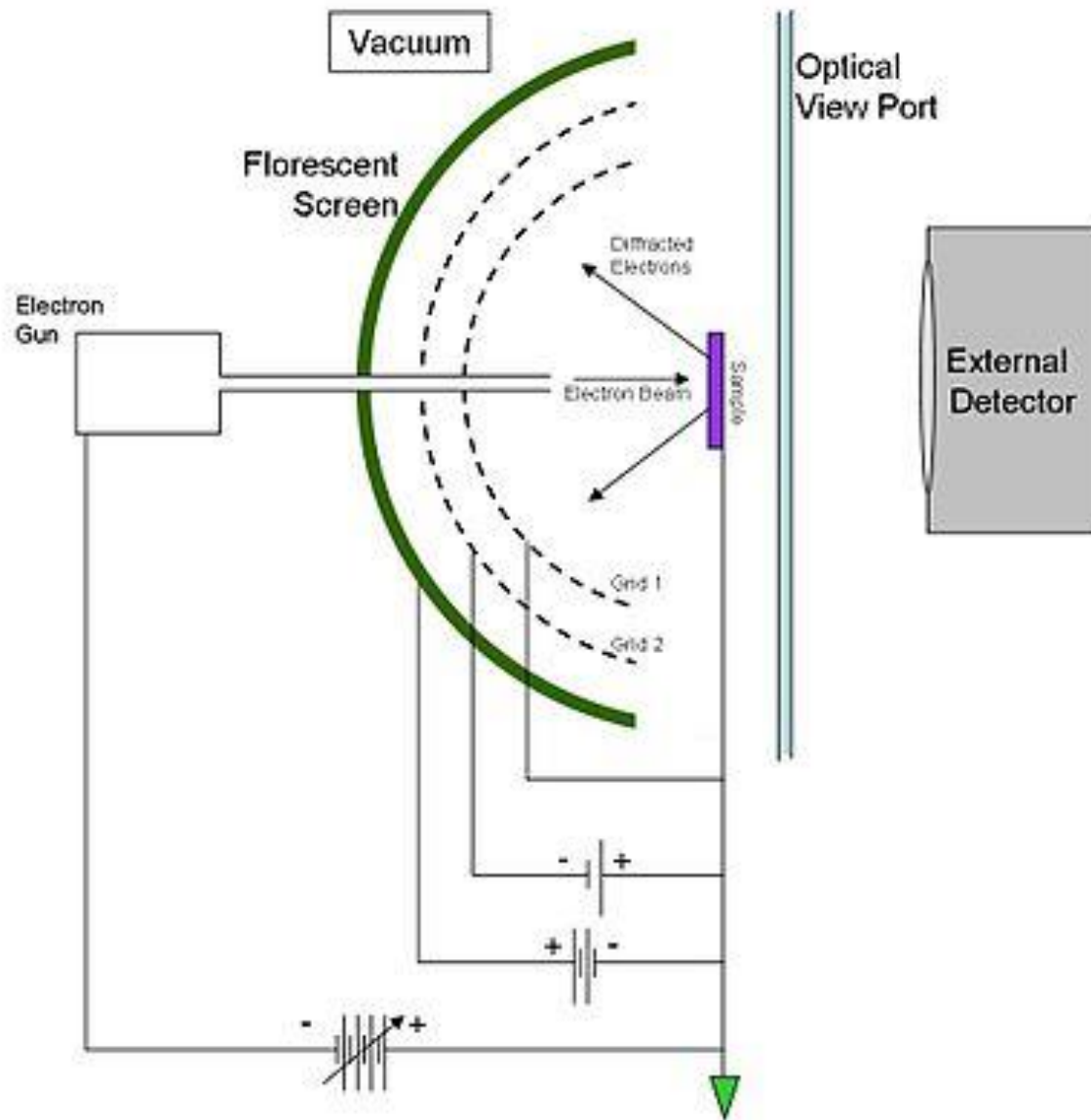
fine structure constant

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

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

LEED – Low energy electron diffraction

LEED – Low energy electron diffraction



LEED – conservation of in plane component of momentum

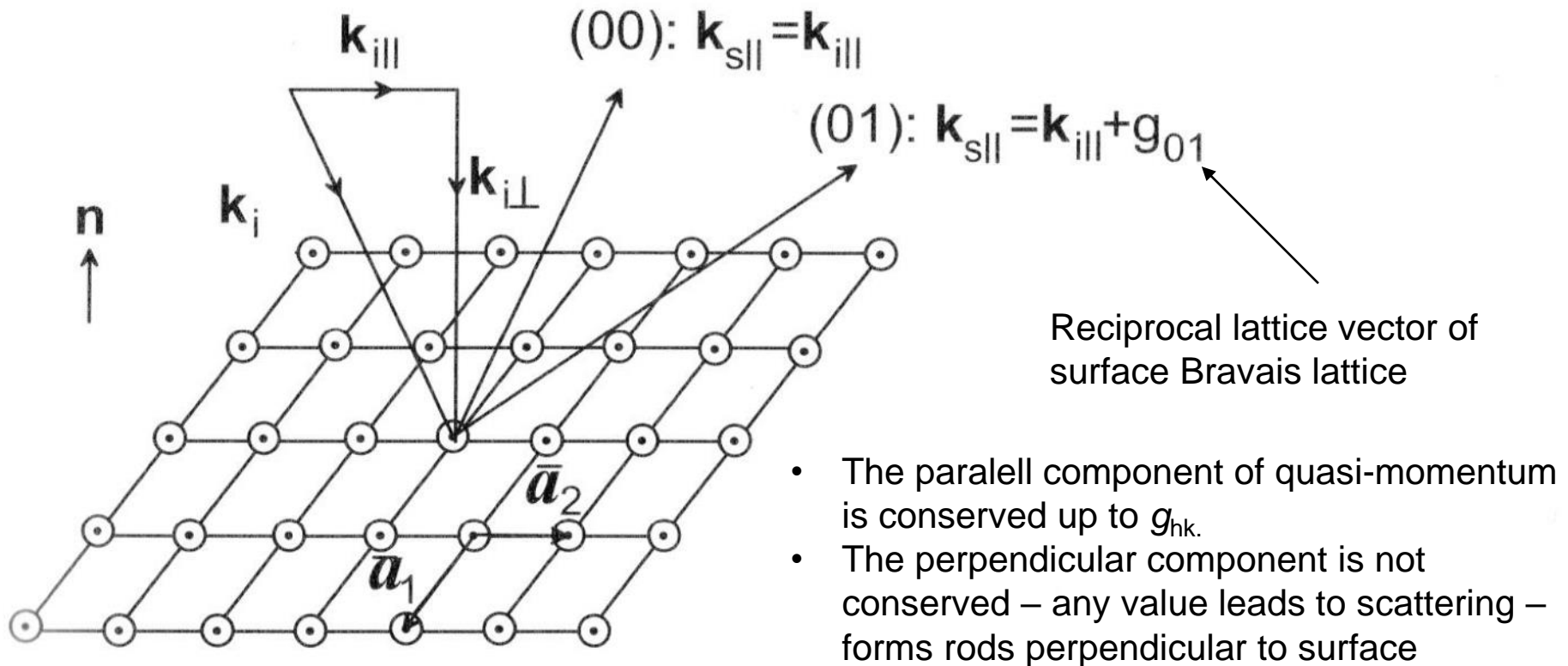


Fig. 1.18. Diffraction of an incident plane wave with wave vector \mathbf{k}_i . The surface is represented by the corresponding 2D Bravais lattice. Parallel momentum conservation with any reciprocal lattice vector \mathbf{g}_{hk} creates well-defined diffracted beams (hk) .

LEED – Low energy electron diffraction

- 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, $abs(\mathbf{k}_i)=abs(\mathbf{k}_s)$.
- V průniku koule a reciproké mříže dochází k současnému splnění difrakčních podmínek a zákona zachování energie a tedy se zde realizuje difrakce.

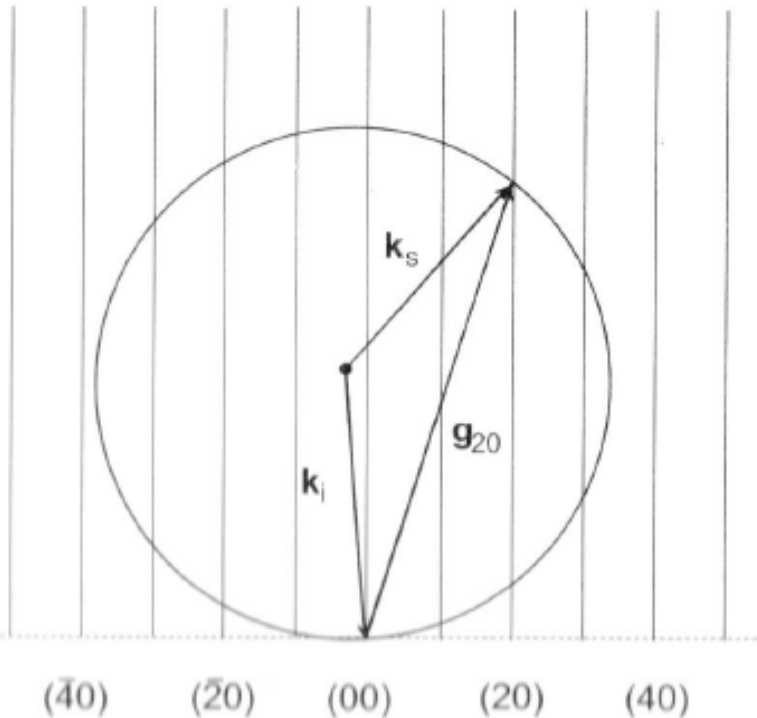
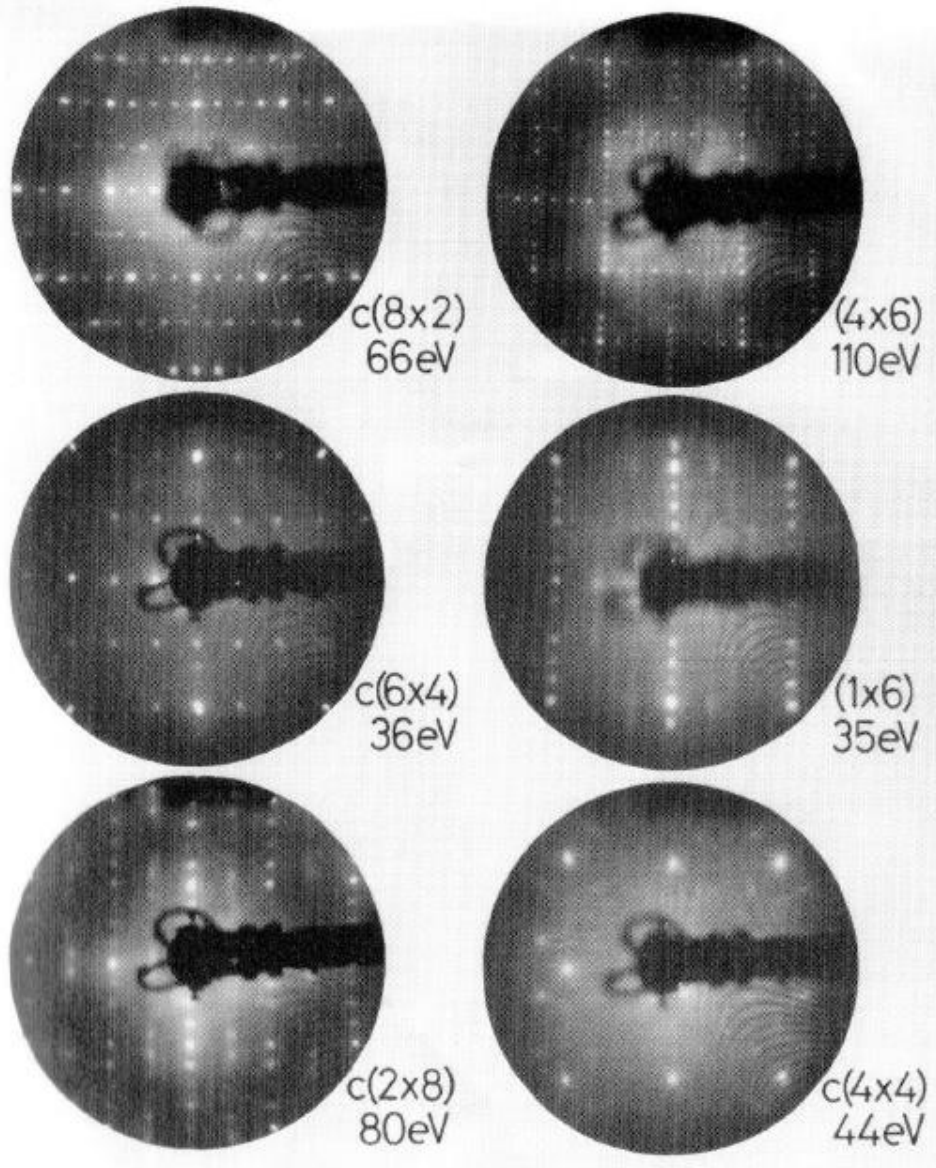


Fig. 1.19. Ewald construction for elastic scattering on a 2D Bravais lattice. A scattering geometry is considered in which the momentum conservation is fulfilled with reciprocal lattice vectors \mathbf{g}_{h0} parallel to \mathbf{b}_1 .

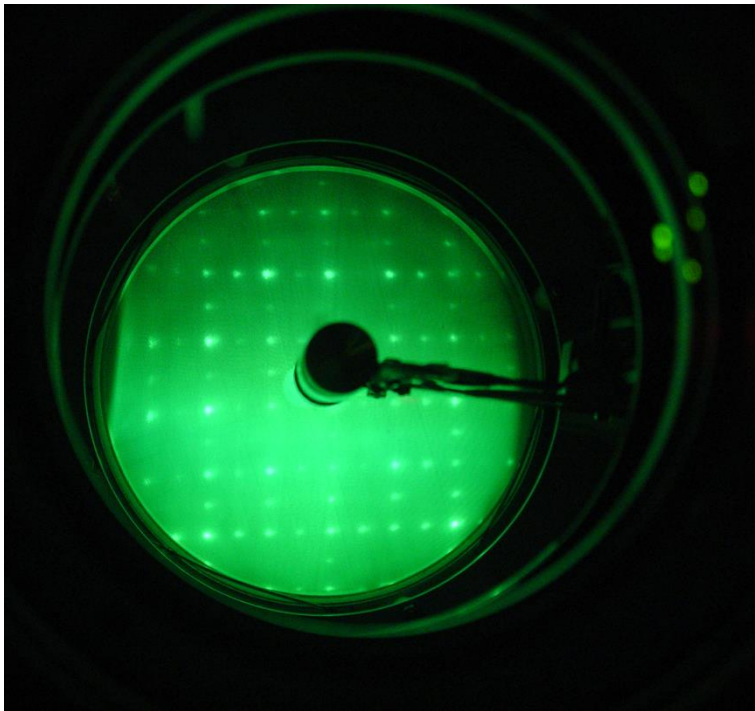
LEED – Low energy electron diffraction



- LEED is sensitive of only few monolayers deep from surface - it is very surface sensitive technique.
- Used for observation of surface reconstruction

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

LEED – Low energy electron diffraction



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

Spektroskopická elipsometrie

Kramersovy-Kronigovy relace

Integrální vztahy mezi reálnou a imaginární částí odezvové funkce.

Při znalosti jedné z částí v celém oboru frekvencí (0-nekonečno) lze dopočítat druhou část. Pro odvození viz Kittel. Předpokládá se pouze kauzalita.

$$\text{Im } \epsilon(\omega) = \frac{-2\omega}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} d\Omega \frac{\text{Re } \epsilon(\Omega) - 1}{\Omega^2 - \omega^2} + \frac{\sigma_{\text{DC}}}{\epsilon_0 \omega},$$


$$\text{Re } \epsilon(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} d\Omega \frac{\Omega \text{Im } \epsilon(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2},$$

Tyto vztahy lze také vyjádřit pro logaritmus odrazivosti a její fázi, resp. pro

$$r = |r| e^{i\phi} \quad |r| = \sqrt{R}$$

$$\ln r(\omega) = \ln \sqrt{R(\omega)} + i\phi(\omega)$$

Z (experimentálně) změřené odrazivosti lze dopočítat fázi, a z nich pak komplexní dielektrickou funkci

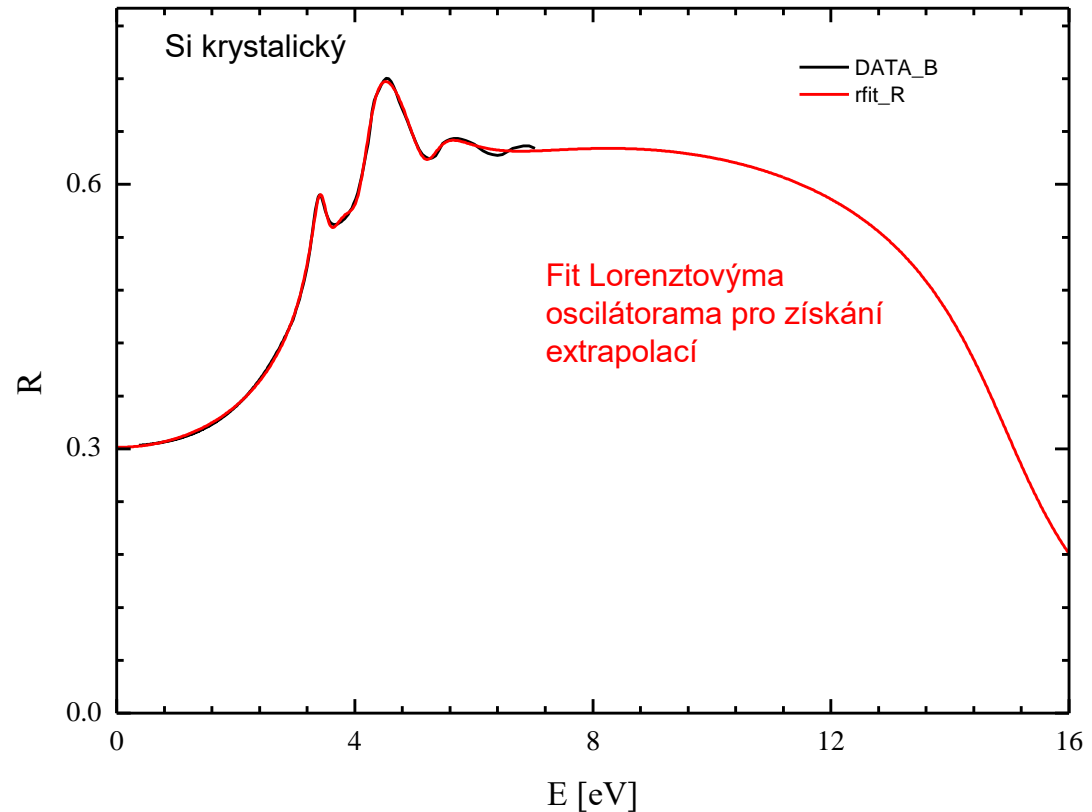
$$\phi(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} d\Omega \frac{\ln \sqrt{R(\Omega)} - \ln \sqrt{R(\omega)}}{\Omega^2 - \omega^2}$$


Odečtení pólu pro snadnou numerickou integraci

- Z (experimentálně) změřené odrazivosti lze dopočítat fázi, a z nich pak komplexní dielektrickou funkci. Je nutno však použít extrapolace nad a pod měřený rozsah. Typicky jsou založeny na Drude-Lorenzově modelu. Mohou (a typicky to dělají) však zanést systematické chyby do integrálu i v rámci měřeného rozsahu

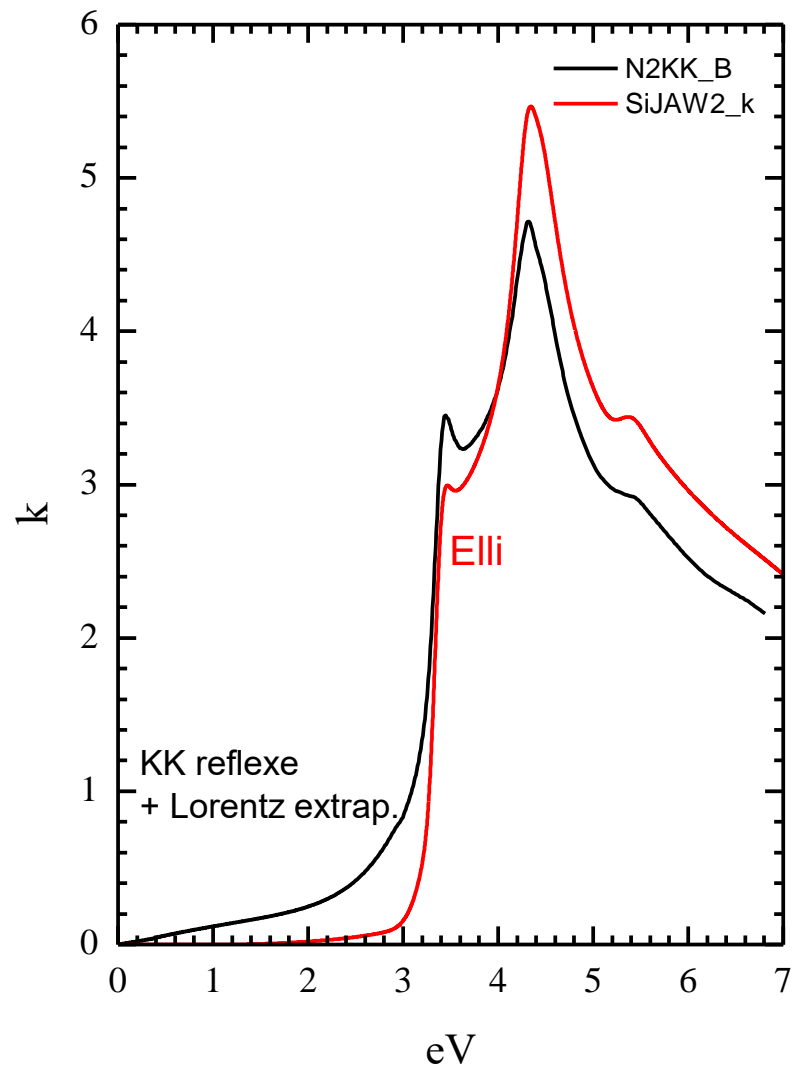
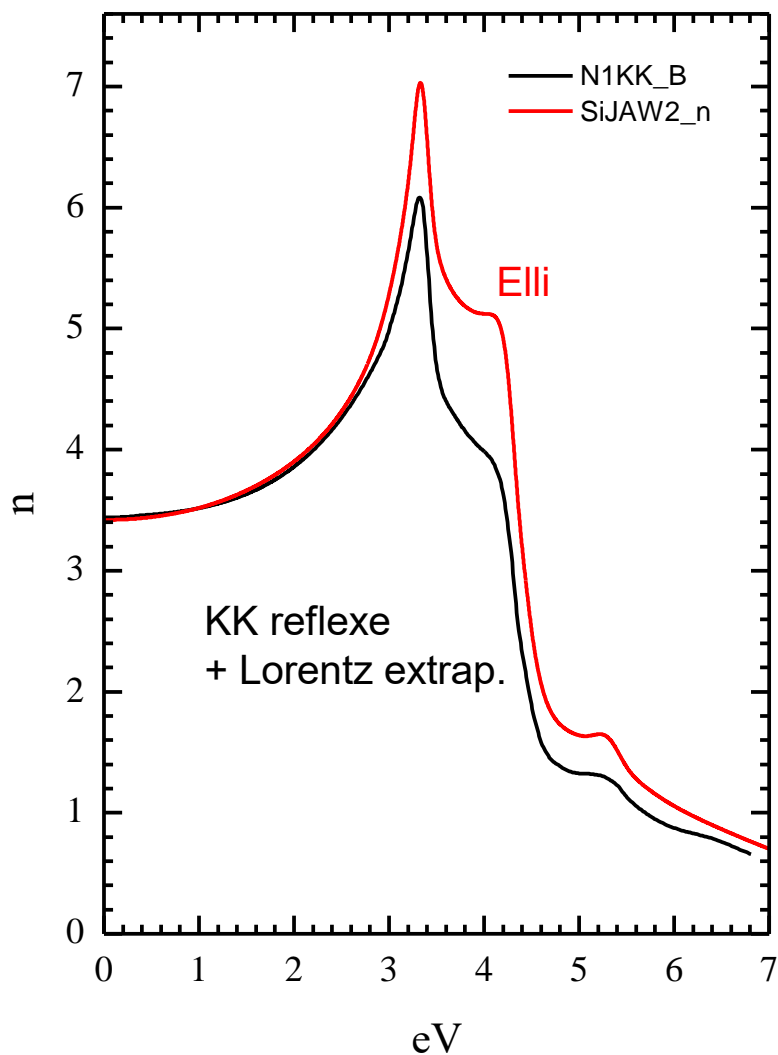
Příklad aplikace Kramersových Kronigových relací na reflektivitu křemíku

Extrapolace do nižších a vyšších energií získáme pomocí fitu Lorenzovými oscilátory (červená)

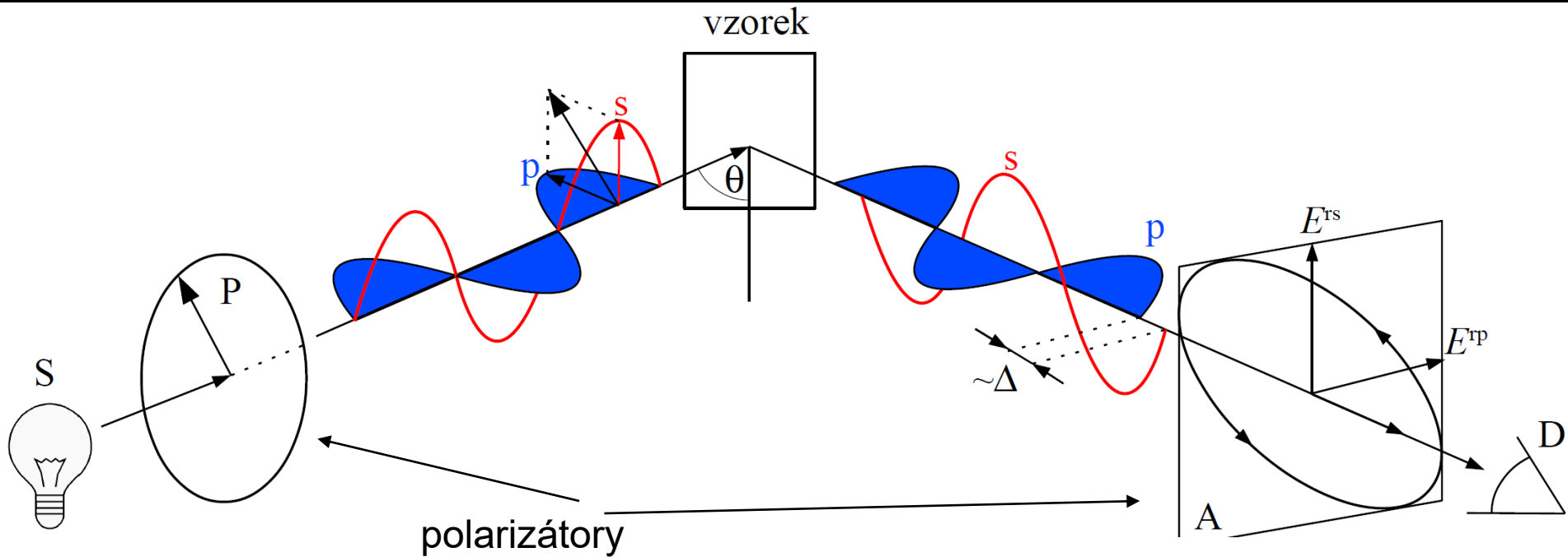


- Drude-Lorentzův model je KK konzistentní (je odvozený z pohybových rovnic).
- Proto fitování Drude-Lorentzovým modelem je v podstatě aplikace KK relací.
- Při limitně velkém počtu oscilátorů (na každý frekvenční bod jeden oscilátor) je to přesná aplikace KK relací (tzv. variational-dielectric function), viz. A. B. Kuzmenko, Rev. Sci. Instr. **76**, 083108 (2005).

- srovnání optických konstant (n a κ) získaných z KK odrazivosti a z elipsometrie
- rozdíly jsou způsobené absencí přesné informace o odrazivosti na vyšších energiích
- přesné optické konstanty bez použití extrapolací získáme z elisometrie



Princip elipsometrie



- 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

\Rightarrow n,k nebo ϵ_1, ϵ_2
bez dalších předpokladů

základní rovnice elipsometrie

Definice elipsometrických úhlů Ψ a Δ : $\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}$

Fresnelovy koeficienty:

$$r_p = \frac{N_2 \cos \theta_1 - N_1 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_2 + N_2 \cos \theta_1} \quad r_s = \frac{N_1 \cos \theta_1 - N_2 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2}$$

Snellův zákon: $N_1 \sin \theta_1 = N_2 \sin \theta_2$

Index lomu okolí: $N_1 = \sqrt{\epsilon_a}$ Index lomu vzorku: $N_2 = \sqrt{\epsilon_s}$

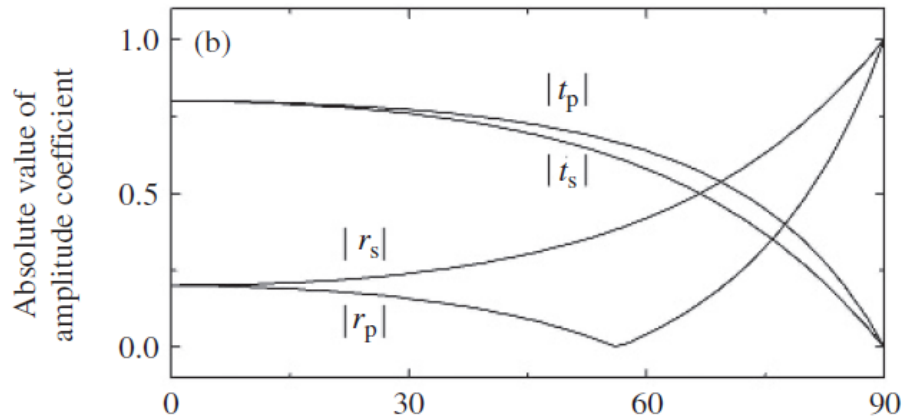
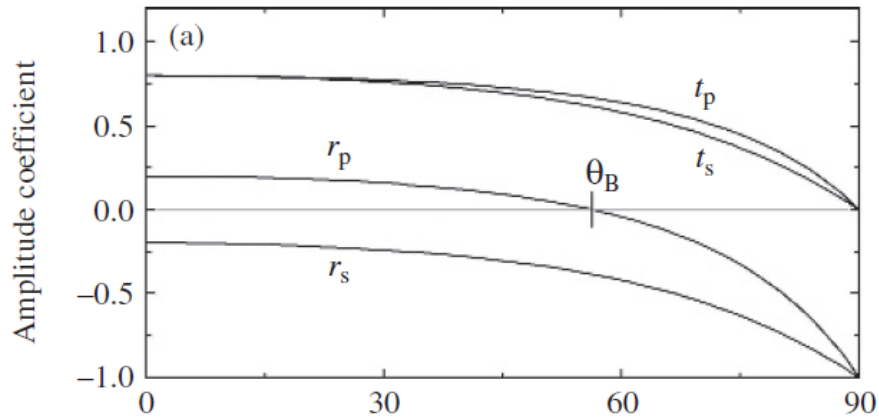
Inverzí výše uvedených rovnic obdržíme v případě polonekonečného izotropního vzorku explicitní analytický výraz pro dielektrickou funkci (jak její reálnou tak i imaginární část):

$$\epsilon_s(\Psi, \Delta) = \epsilon_a \sin^2 \theta_1 \left(1 + \tan^2 \theta_1 \left(\frac{1 - \rho(\Psi, \Delta)}{1 + \rho(\Psi, \Delta)} \right)^2 \right)$$

shrnutí: ze dvou měřených veličin Ψ a Δ určíme dvě veličiny ϵ_1 a ϵ_2

Brewsterův úhel a citlivost elipsometrie

rozhraní vzduch – sklo



zdroj Fujiwara

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

Elipsometrie měří poměr mezi r_p a r_s , které se nejvíc liší blízko tzv. Brewsterova úhlu

$$\operatorname{tg} \theta_B = N_2$$

Jelikož přesně na Brewsterově úhlu v případě izolátorů je $\Psi=0$, je ideální měřit na úhlu dopadu pod, nebo/a nad ním.

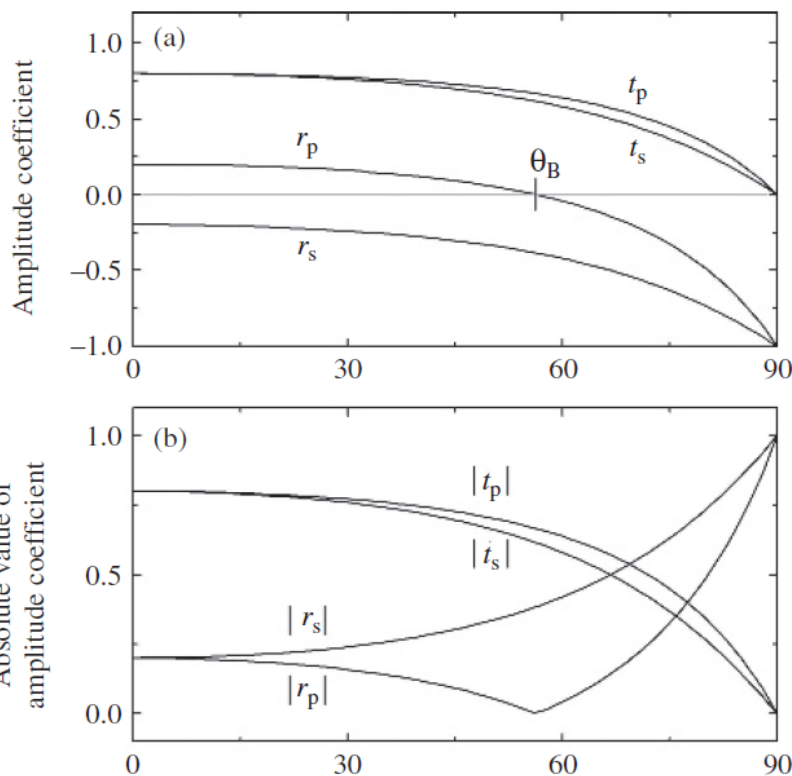
- U materiálů s vysokým indexem lomu je třeba jít k velkým úhlům dopadu, např. kovové materiály zvláště v infračervené oblasti (80 až 85 st.), což zvyšuje nároky na kvalitu (rovnoběžnost) svazku.

- Při velké divergenci svazku je možno numericky sčítat přes různé úhly dopadu a tak ji korigovat, přirozeně je třeba se snažit tyto efekty mít malé jak jen to jde.

Zvykáme si na Ψ a Δ

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

rozhraní vzduch – sklo



zdroj: Fujiwara

Vlastnosti Ψ :

- Ψ je mírou pootočení roviny polarizace po odrazu. Při polarizátoru $P=45^\circ$ je hodnota Ψ přímo výsledný úhel polarizace od s složky.
- na Brewsterově úhlu je $\Psi = 0$. V tomto bodě není elipsometrie citlivá, je lepší měřit v blízkosti nad a pod Brewsterovým úhlem.
- objemové izotropní materiály mají Ψ mezi 0 a 45° .
- Ψ blízko 45° mají materiály s velkou odrazivostí pod Brewsterovým úhlem, typicky kovy
- hodnoty nad 45° se objevují na vrstvách případně na anizotropních objemových vzorcích

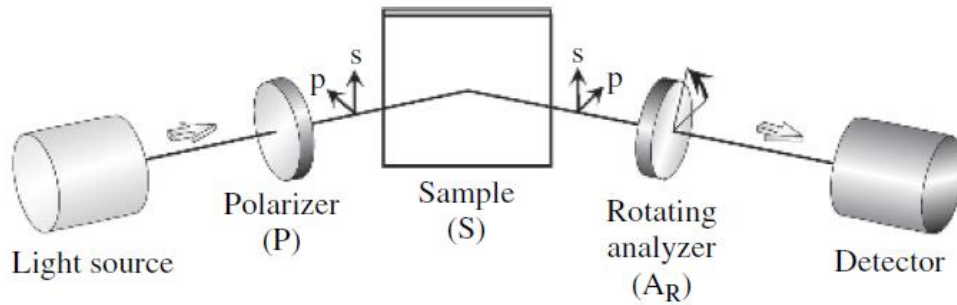
Vlastnosti Δ :

- na izolujících materiálech je $\Delta=0$ (nad Brewsterovým úhlem) nebo 180° (pod Brewsterovým úhlem)

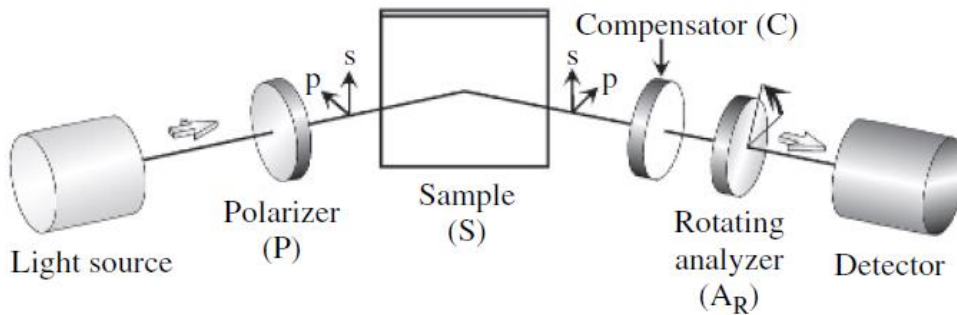
Elipsometrické konfigurace

- rotační analyzátor (polarizátor)

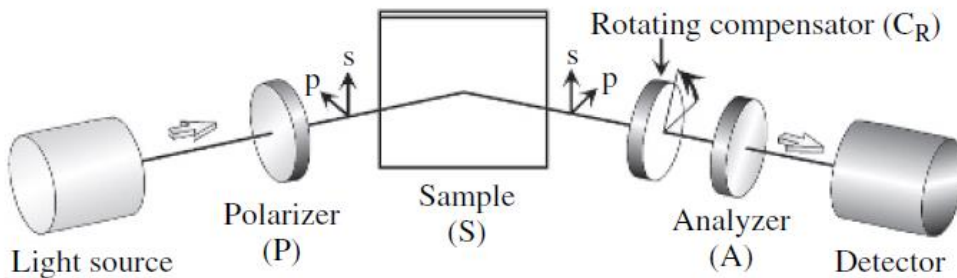
(a) Rotating-analyzer ellipsometry (PSA_R)



(b) Rotating-analyzer ellipsometry with compensator (PSCA_R)



(c) Rotating-compensator ellipsometry (PSC_RA)



- rotační analyzátor (polarizátor) s fixním kompenzátořem

- rotační kompenzátoř

zdroj: Fujiwara

Princip elipsometrie s rotačním analyzátořem (PSA)

Jak experimentálně určit Ψ a Δ ?

Pro určitou pozici prvního polarizátoru (zkráceně polarizátoru) měříme závislost intenzity na pozici A druhého polarizátoru (analyzátořu). Závislost je harmonická funkce s periodou 180 stupňů:

$$I^{\text{exp}} = I_0^{\text{exp}} (1 + \alpha \cos(2A) + \beta \sin(2A))$$

Lze ukázat, že propagace elektrického pole konfigurací PSA dává na detektoru

$$E_A = E_0 r_s (\cos P \cos A \tan \Psi e^{i\Delta} + \sin P \sin A)$$

Kde P je úhel polarizátoru. Jelikož pouze intenzita záření je měřena, dostáváme

$$I = |E_A|^2 = I_0 [1 - \cos(2P) \cos(2\Psi) + (\cos(2P) - \cos(2\Psi)) \cos(2A) + \sin(2P) \sin(2\Psi) \cos \Delta \sin(2A)]$$

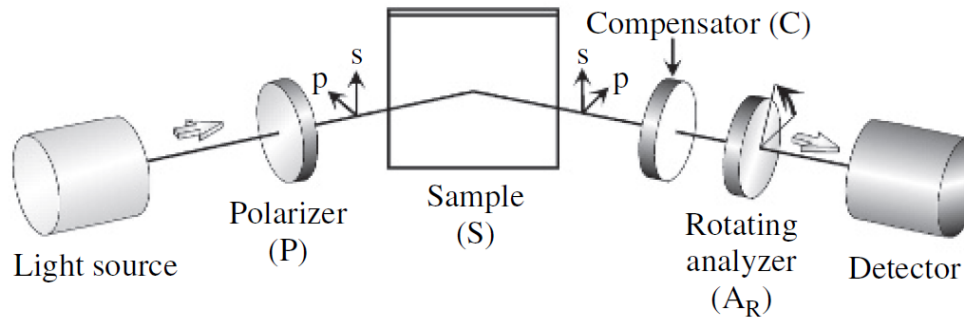
Vyřešením rovnosti $I^{\text{exp}}=I$, dostáváme

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} |\tan P| \qquad \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \text{sgn} P$$

Z elipsometrie s rotačním analyzátořem (polaryzátořem) určíme $\tan \Psi$, tedy Ψ v celém intervalu, ale „pouze“ $\cos \Delta$, tedy Δ pouze v intervalu 0-180° s tím, že v polohách blízko 0 a 180° je citlivost na Δ limitně malá.

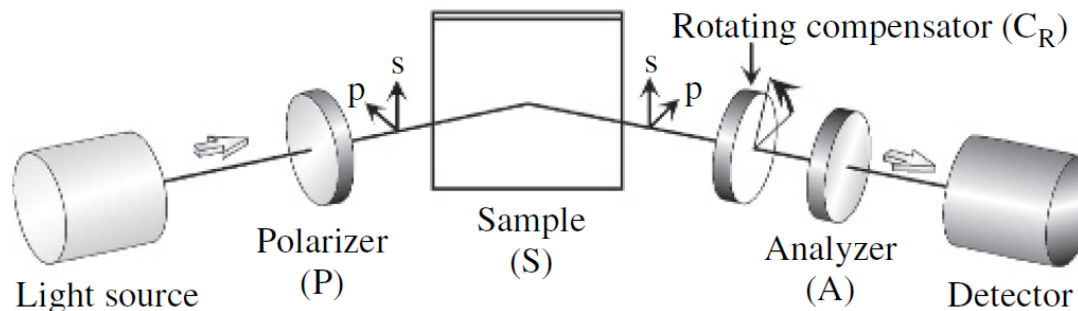
Elipsometr s kompenzátorem (čtvrt-vlnovou destičkou)

(b) Rotating-analyzer ellipsometry with compensator (PSCA_R)



- Fixní kompenzátor umožňuje posunout hodnotu Δ ze slabých míst - 0 nebo 180° . Toto je užitečné při měření izolátorů nebo naopak kovů, kde Δ je blízko 0 nebo 180° . Δ kompenzátoru se jednoduše od naměřených dat odečte. Slabá místa se ovšem pouze přesunou do jiných hodnot Δ .

(c) Rotating-compensator ellipsometry (PSC_RA)

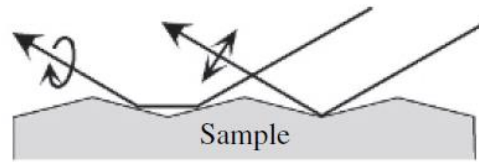


- Ideální metoda měření je ovšem v situaci, kdy můžeme naměřit několik spekter s různou hodnotou retardace, která eliminuje slabá místa úplně. Jedná se o tzv. elipsometrii s rotačním (proměnným) kompenzátorem. Touto metodou lze získat hodnotu Δ v celém rozsahu $0-360^\circ$ s vysokou přesností. Navíc je možno určit stupeň depolarizace světla odraženého od vzorku.

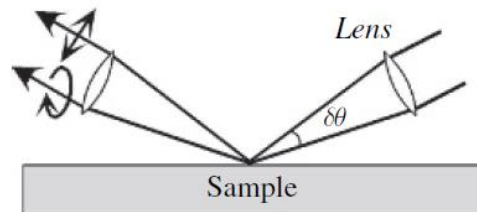
Depolarizace

- Pouze s polarizátorem stupeň depolarizace nelze určit. Např. úplně depolarizované světlo nelze odlišit od kruhově polarizovaného. Čtvrtvlnová destička převede kruhově polarizované světlo na lineárně polarizované. Tuto změnu již detekují rotujícím polarizátorem. Depolarizované světlo po průchodu kompenzátorem bude opět depolarizované.
- Depolarizace vzniká nekoherentním interferencí vln. Např. nehomogenní vrstva generuje depolarizaci, případně odrazy na příliš tlusté vrstvě (substrátu). Depolarizaci lze v principu zahrnout do modelu pomocí Stokesových vektorů a Mullerových matic a tyto jevy kvantifikovat.

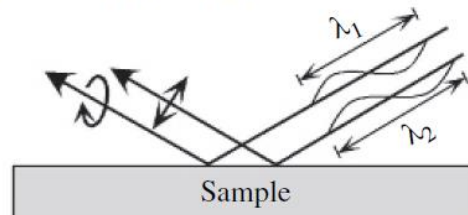
(a) Surface scattering



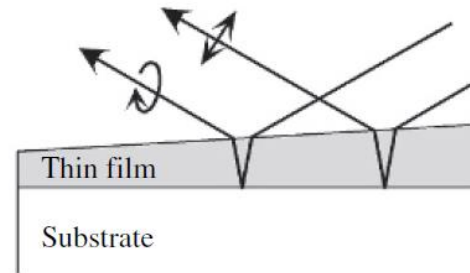
(b) Incidence angle variation



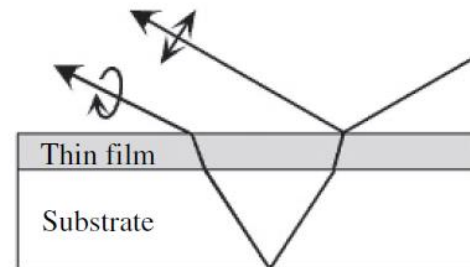
(c) Wavelength variation



(d) Thickness inhomogeneity



(e) Backside reflection



Equilibrium ellipsometry at CEITEC Nano



+



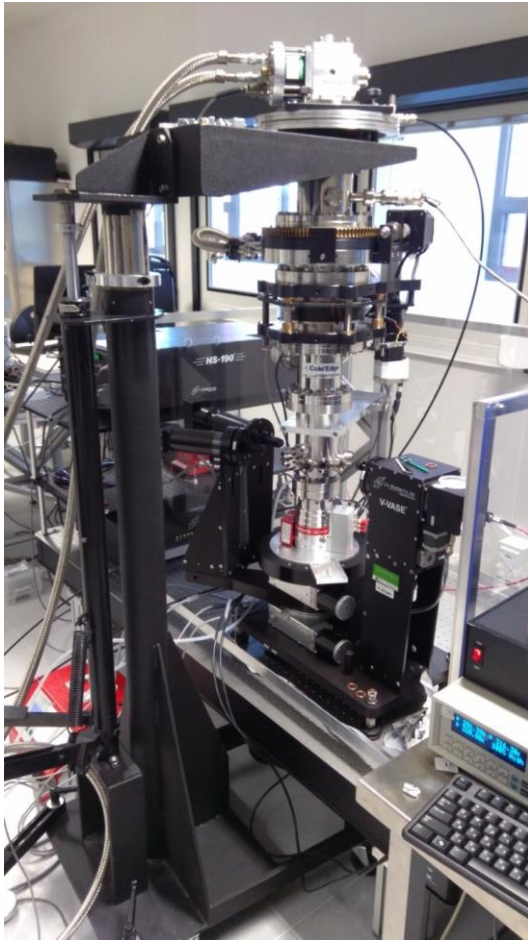
=



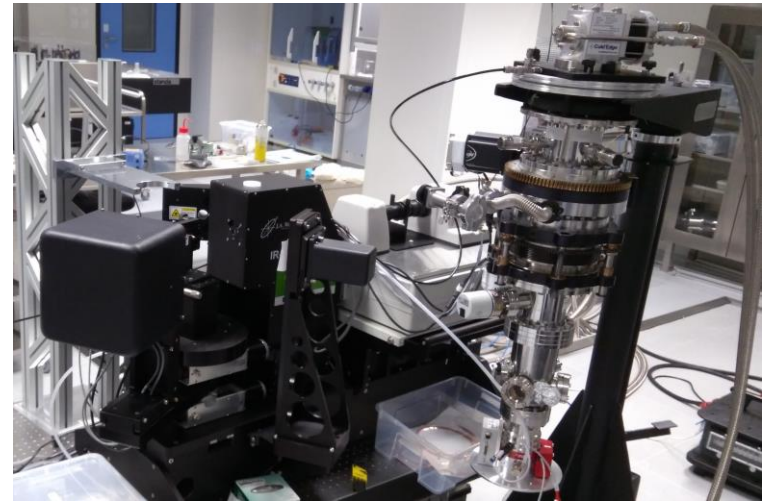
in



Woollam VASE, NIR-UV range
He closed-cycle cryostat 7-400 K



Woollam IR-VASE, mid infrared range



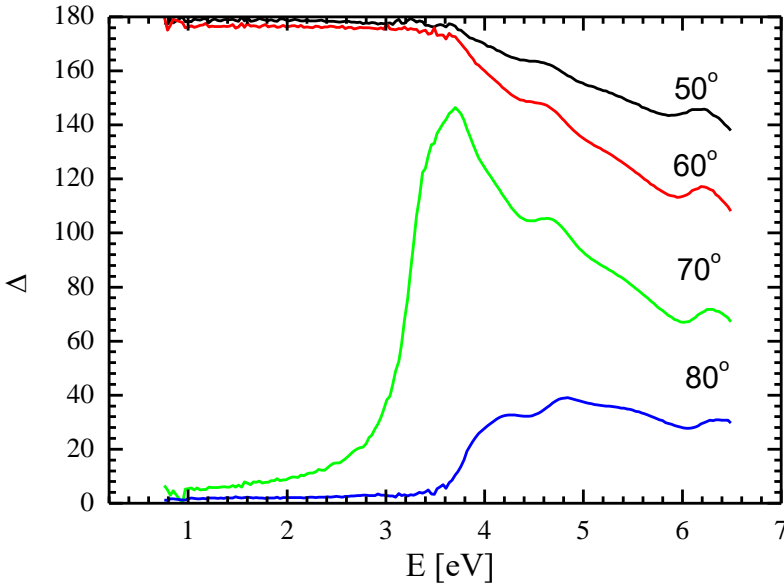
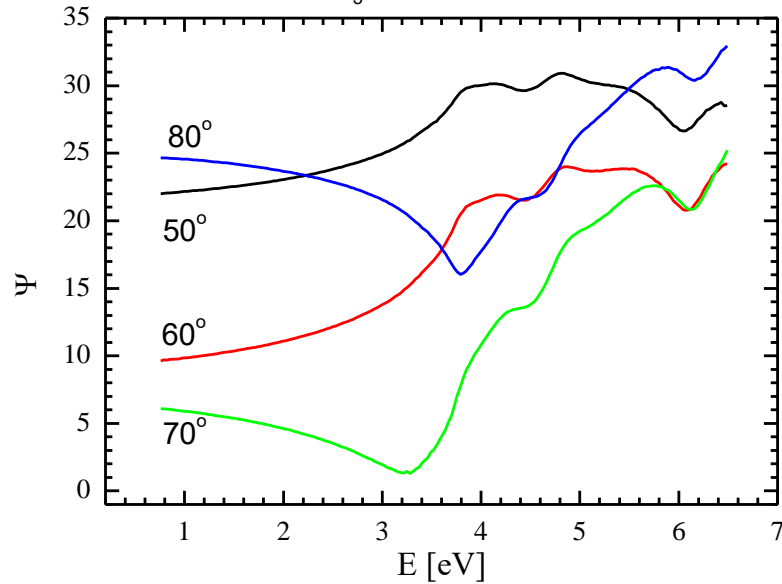
far-infrared (50-700 cm^{-1}) ellipsometer



Mezipásové přechody na SrTiO₃ (kubický krystal, opticky izotropní)

data z elipsometru s rotačním analyzátořem

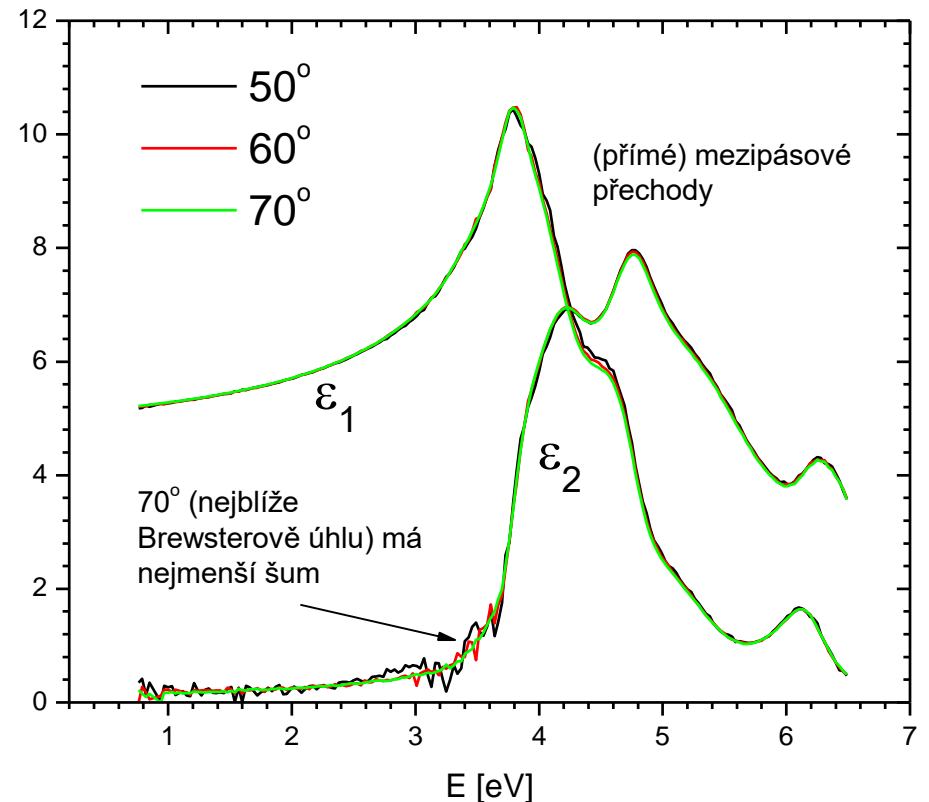
SrTiO₃, d=0.5mm drsná zřda

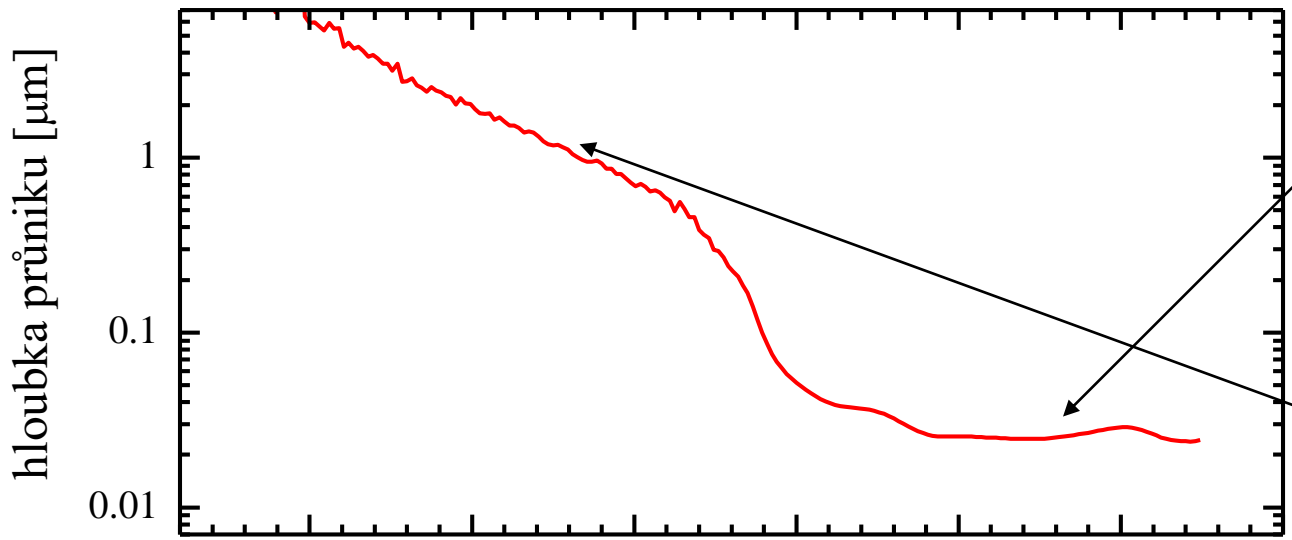


- optické konstanty obdrženy inverzí Ψ a Δ s předpokladem polonekonečného vzorku (pseudo optické konstanty)

- nezávislost na úhlu demonstruje, že různé úhly neobsahují novou informaci

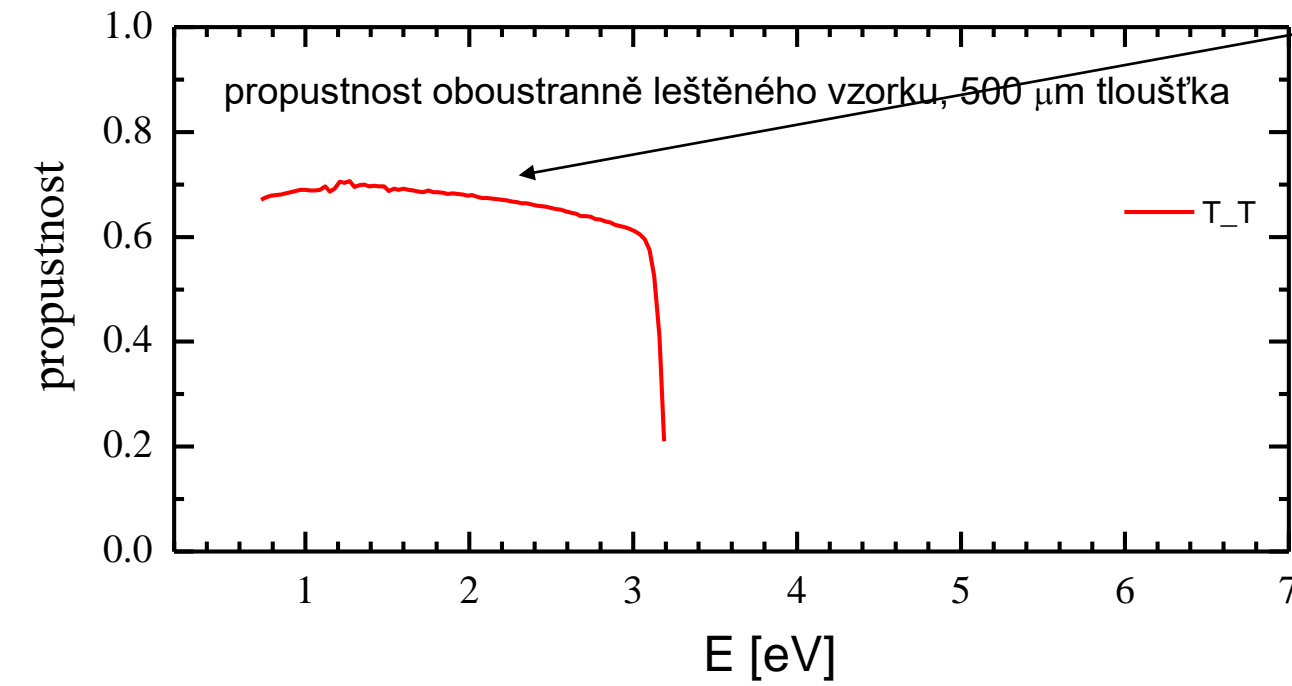
SrTiO₃





hloubka průniku v oblasti mezipásových přechodů ~20-30 nm

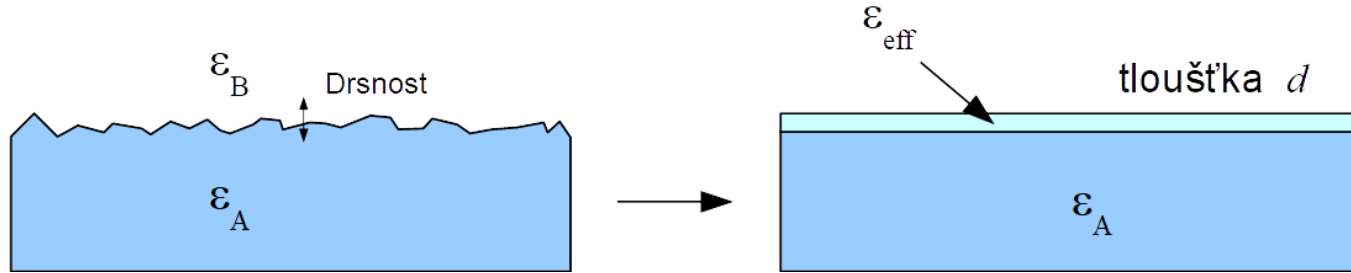
hloubka průniku v zakázaném pásu 1 μm?



nekompatibilní s transmisí na 500 μm vzorku.

modelování drsnosti povrchu

- drsnost (mnohem menší než vlnová délka) je potřeba vzít v úvahu modelováním. Nejjednodušší způsob je pomocí teorie efektivního prostředí.



- teorie efektivního prostředí se pokouší vypočítat (efektivní) dielektrickou funkci prostředí složeného ze dvou komponent s dielektrickou funkcí ϵ_A a ϵ_B . Jelikož se jedná o aproximativní výpočty, existuje několik přístupů. Nejznámější jsou Bruggemanův model a Maxwell-Garnetova formule.

- Pro modelování drsnosti se nejvíce hodí Bruggemanova formule

$$\sum_{j=1}^N f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_j + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0$$

- N .. počet komponent, nejjednodušší případ $N=2$
- f_j ... objemový podíl komponenty

- Bruggemanova formule je symetrická, hodí se pro libovolný poměr f_A , f_B , kdy nemusí být jasné co je hostitelské prostředí a co je inkluze.

Řešení Bruggemanovy rovnice pro dva členy

$$ax^2 + bx + c = 0$$

$$a = -2$$

$$b = \varepsilon_b(2fb - fa) + \varepsilon_a(2fa -$$

$$c = \varepsilon_a\varepsilon_b$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Pro hodnoty:

$$\varepsilon_a=1, \varepsilon_b=2$$

$$f_a=0.5, f_b=0.5$$

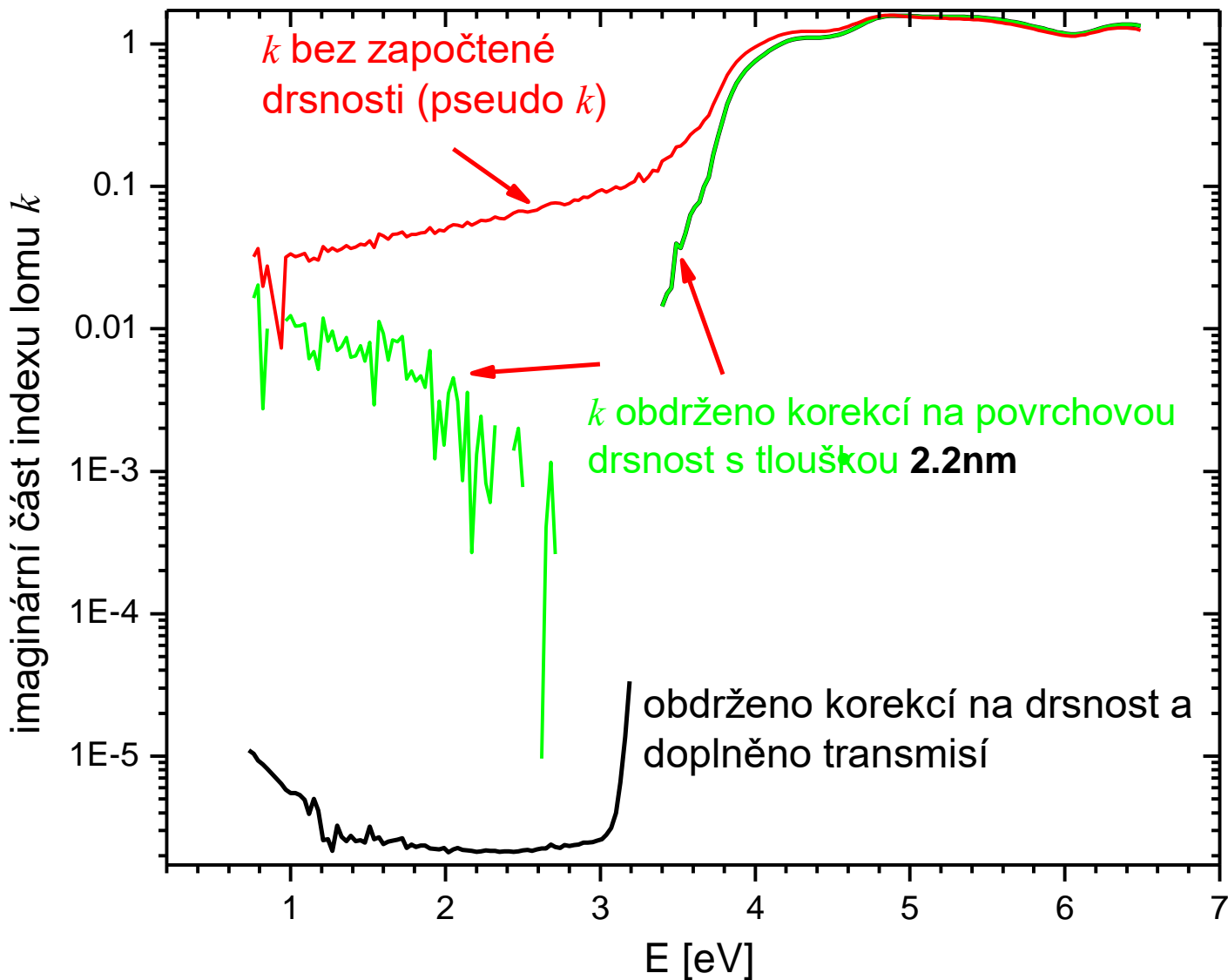
$$x_1(+)= -1,44..$$

$$x_2(-)= 1,44... \text{ fyzikální řešení}$$

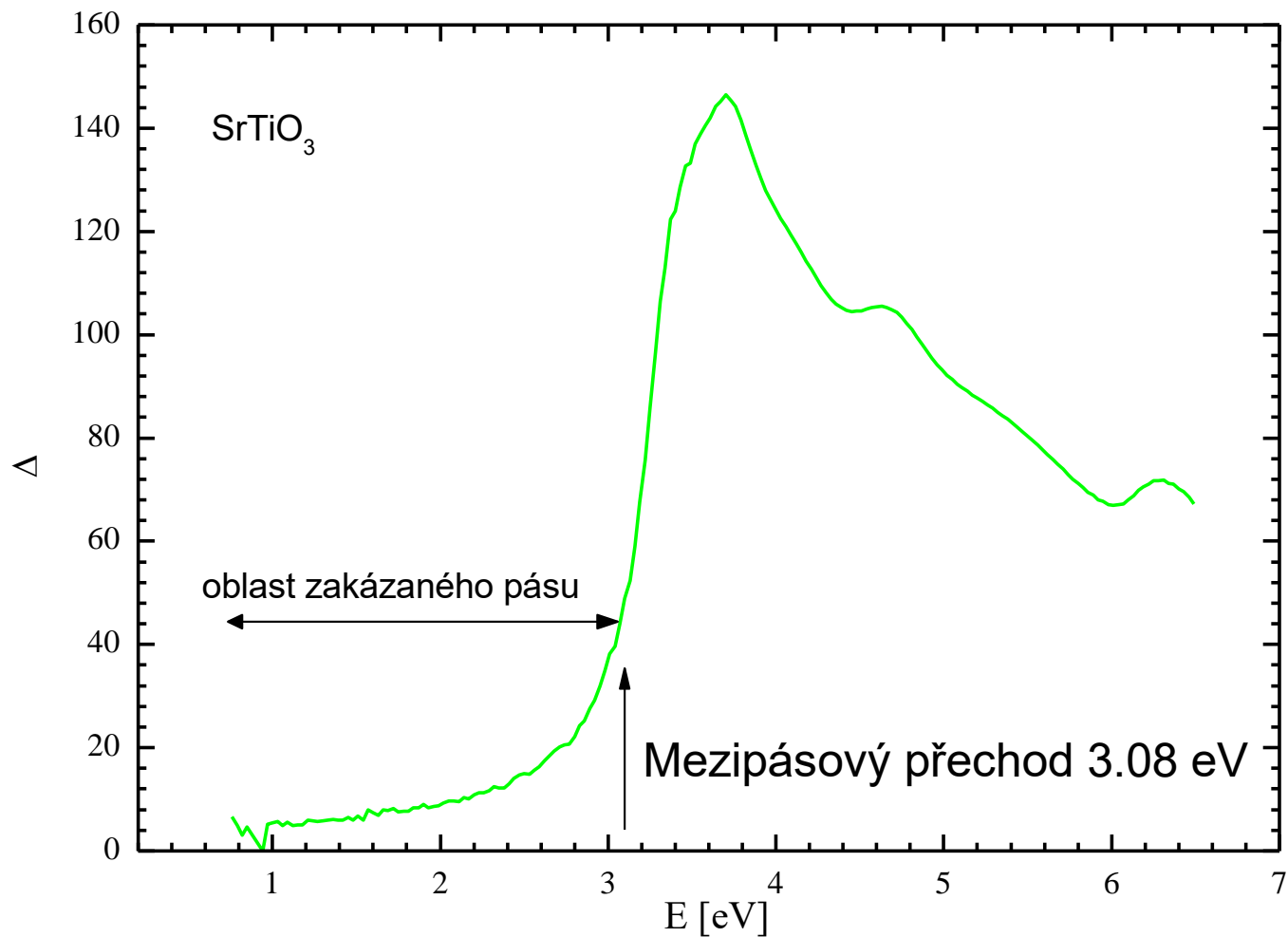
modelování drsnosti povrchu

•V případě izolátoru:

1. Předpokládám izolující model (Cauchy, Sellmaier)
2. Předpokládám povrchovou vrstvu s Bruggemanovou formulí s nějakým poměrem (typicky 50 na 50) a s nějakou tloušťkou
3. Fituji tento model na data v izolující oblasti (typicky pod zakázaným pásem)
4. Tímto získám tloušťku povrchové drsnosti a hodnoty dielektrického modelu



- pomocí korekce na drsnost povrchu lze obdržet již reálné hodnoty k v oblasti zakázaného pásu
- tyto hodnoty lze velmi zpřesnit, pokud se navíc započte i propustnost materiálu (citlivost na malé hodnoty k oproti reflexním metodám)

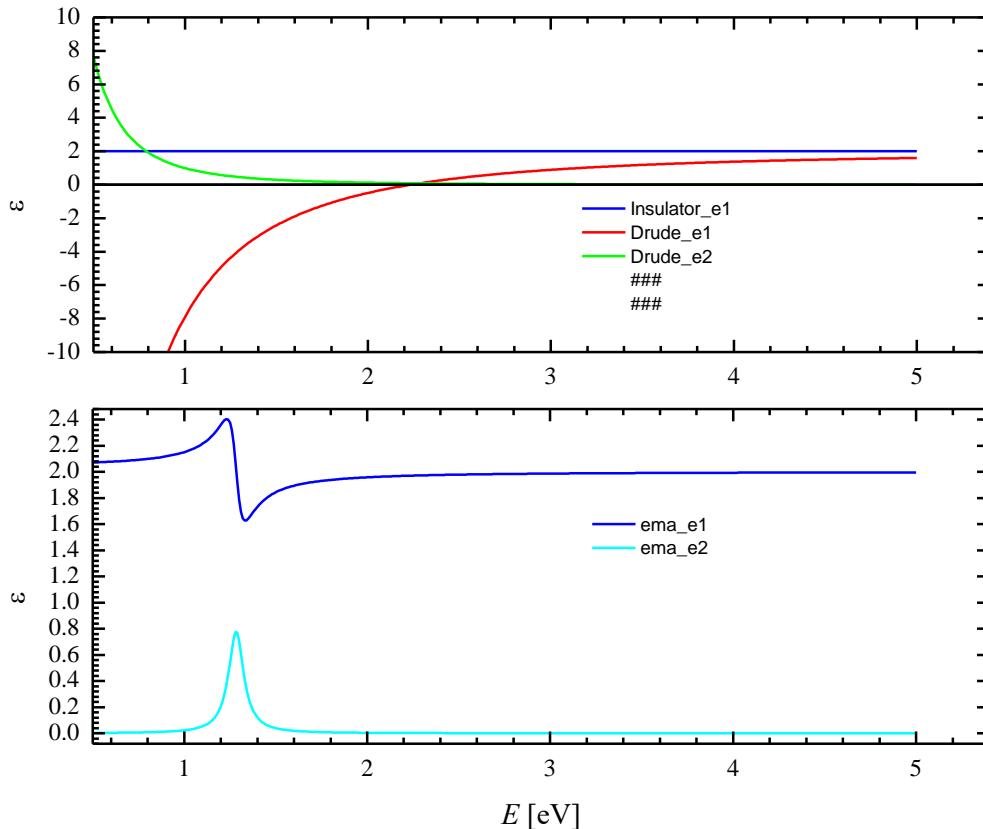


- v oblasti zakázaného pásu (pod 3 eV) by měla Δ být nula nebo 180 st., jelikož jsou Fresnelovy koeficienty reálné
- Δ má hodnoty v této oblasti až 20 stupňů, což je způsobeno právě povrchovou drsností cca 2 nm.
- Toto dává představu o citlivosti elipsometrie. Jelikož Δ se standardně měří s přesností na 1 stupeň až 0.1 stupně, elipsometrie je v principu citlivá na vrstvy tlusté v řádu desetin nanometru.

Maxwell-Garnet effective medium theory

Asymetrická teorie pro efektivní medium, kdy máme hostitelské prostředí s dielektrickou funkcí ϵ_d a dielektrickou funkcí inklusí ϵ_m , s koncentrací c_m .

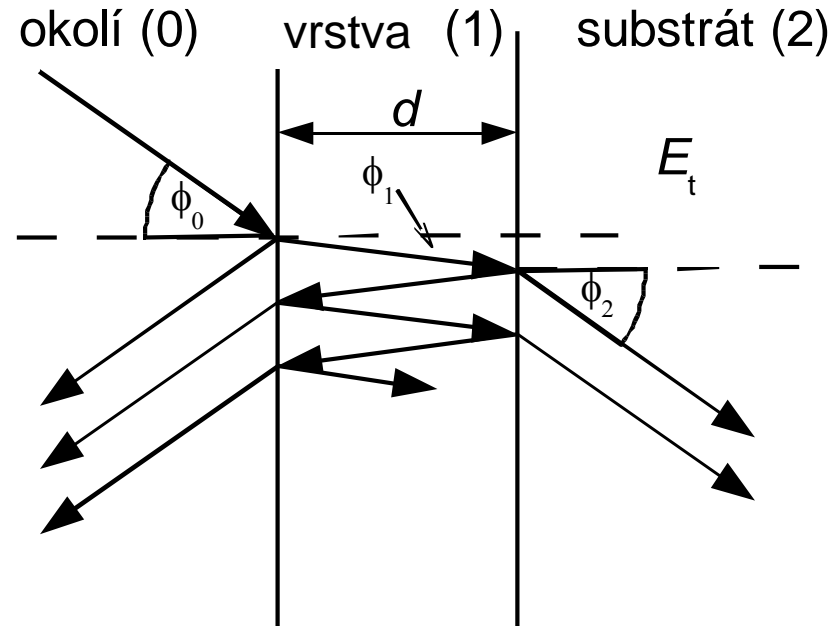
$$\epsilon_{eff} = \epsilon_d \left[1 + 3c_m \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d - c_m(\epsilon_m - \epsilon_d)} \right],$$



Modelová situace:
hostitel izolátor a inkluze kovu
 $\epsilon_d=2$, $\epsilon_m=2+Drude$,

Dává rezonanci na konečné
frekvenci na energii, kde
jmenovatel je malý

reflexe a transmise na vrstvě na substrátu



- je třeba sečíst všechny reflexe uvnitř vzorku
- v případě tenké vrstvy (koherentní superpozice) sčítáme el. pole, v opačném případě intenzity záření

pro koherentní interference dostáváme:

$$r_p^{\text{tot}} = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{i2\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{i2\beta}}, \quad r_s^{\text{tot}} = \frac{r_{01s} + r_{12s} e^{i2\beta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{i2\beta}}$$

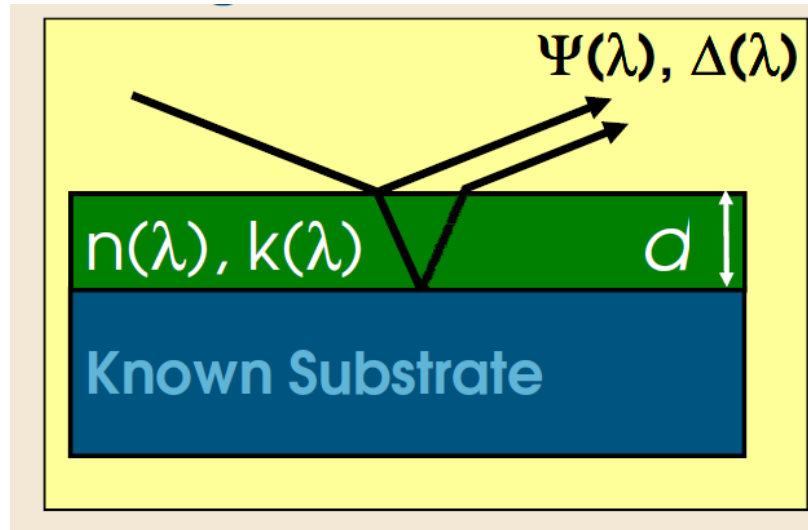
$$t_p^{\text{tot}} = \frac{t_{01p} t_{12p} e^{i2\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{i2\beta}}, \quad t_s^{\text{tot}} = \frac{t_{01s} t_{12s} e^{i2\beta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{i2\beta}}$$

$$\beta = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} N_1 \cos \theta_1 = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} (N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0)^{1/2}$$

(viz např. Azzam Bashara, Ellipsometry and polarized light)

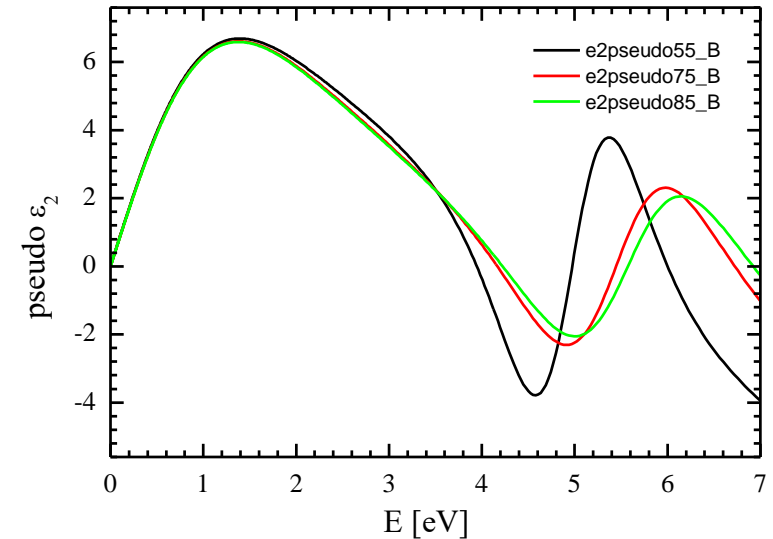
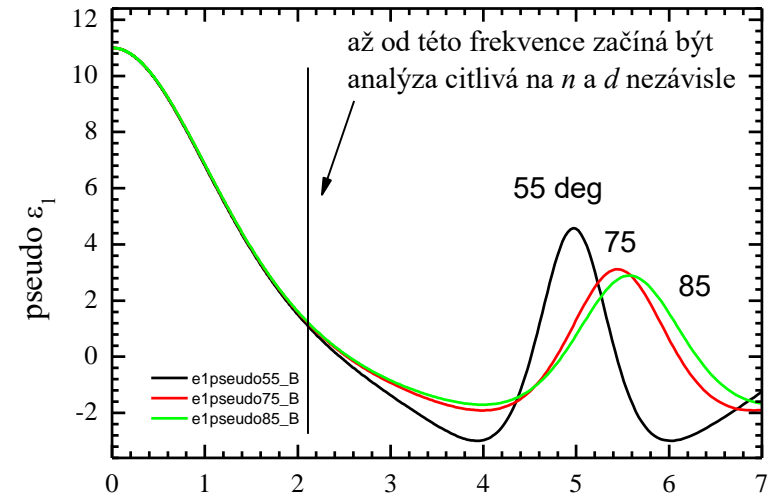
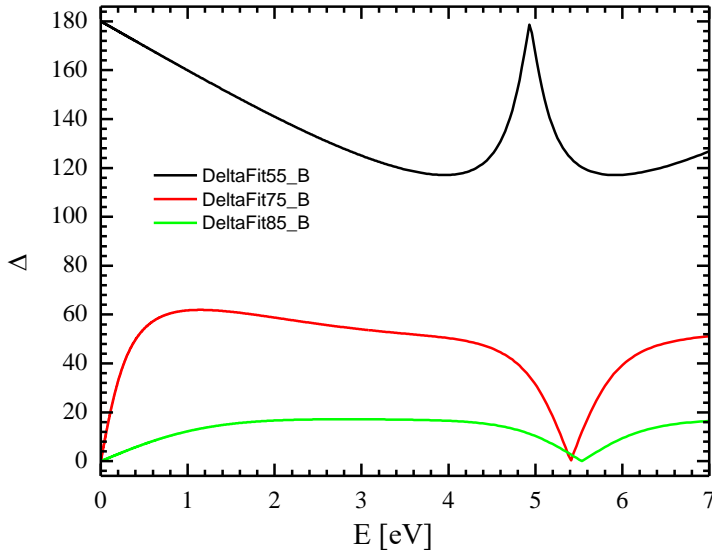
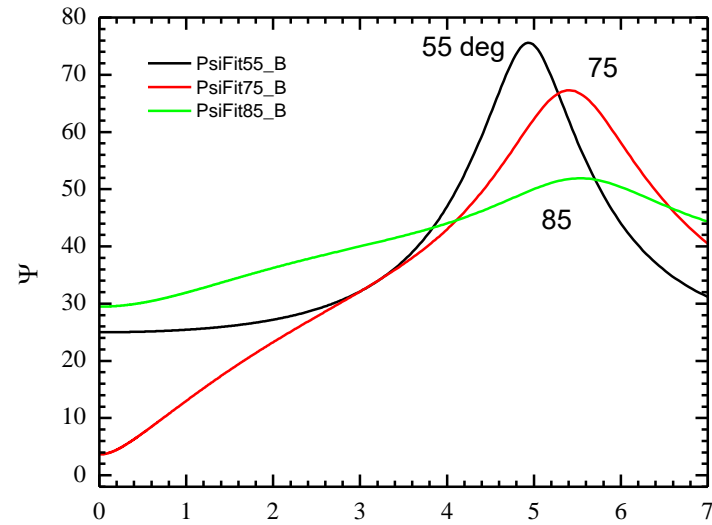
určení n , k , i d u tenké vrstvy

- Klasická úloha v optice tenkých (transparentních) vrstev: urči optické konstanty (reálnou a imag. část indexu lomu- n, k) u vrstvy, jejíž tloušťku d neznáme. K určení optických konstant potřebujeme určit tloušťku. Toto je ovšem třetí parametr, který ze dvou Ψ a Δ již neurčíme.



- Řešení: zjistí další nezávislou informaci nebo zmenší neznámé parametry
- Zmenšení neznámých parametrů: v případě transparentní oblasti je $k \sim 0$, potom určíme d , které použijeme na analýzu netransparentní oblasti. Materiál však nemusí mít transparentní oblast: co pak?

simulace odezvy vrstvy 50nm $n=1.5$ na substrátu $n=3.42$



- Převod na pseudo dielektrickou funkci ukazuje „množství“ nezávislé informace v různých úhlech dopadu. Pseudodielektrická funkce je dielektrická funkce vypočtená za předpokladu izotropního polonekonečného vzorku
- Úhlová závislost pseudodielektrické funkce může být způsobena také anizotropií

metody zvýšení přesnosti určení tloušťky vrstvy (a tedy i její dielektrické funkce)

– určení tloušťky typicky nad 50 nm

- modelování dielektrické funkce vrstvy Kramers-Kronigovskými konzistentními funkcemi: tloušťku již neurčujeme z každé frekvence nezávisle ale globálně pomocí modelové funkce
 - Toto řádově zvyšuje přesnost určení tloušťky jak v transparentní tak semi-transparentní oblasti
- naměření další nezávislé informace:
 - Víceúhlová elipsometrie
 - odrazivost, propustnost
- V obecnosti je z elipsometrie tloušťka dobře určitelná nad 50 nm. Pod touto hodnotou chyba tloušťky rychle roste. V obecnosti se vždy musíme koukat na chybu tloušťky určenou z fitu.
- Nejčastější postup při určování tloušťky a dielektrické funkce:
 1. Prvně modelují dielektrickou funkci KK konzistentním modelem
 2. Zafixují tloušťky vrstev a povrchové drsnosti
 3. Je možno se pokusit udělat fit bod po bodu, který vystihne jemné detaily dat

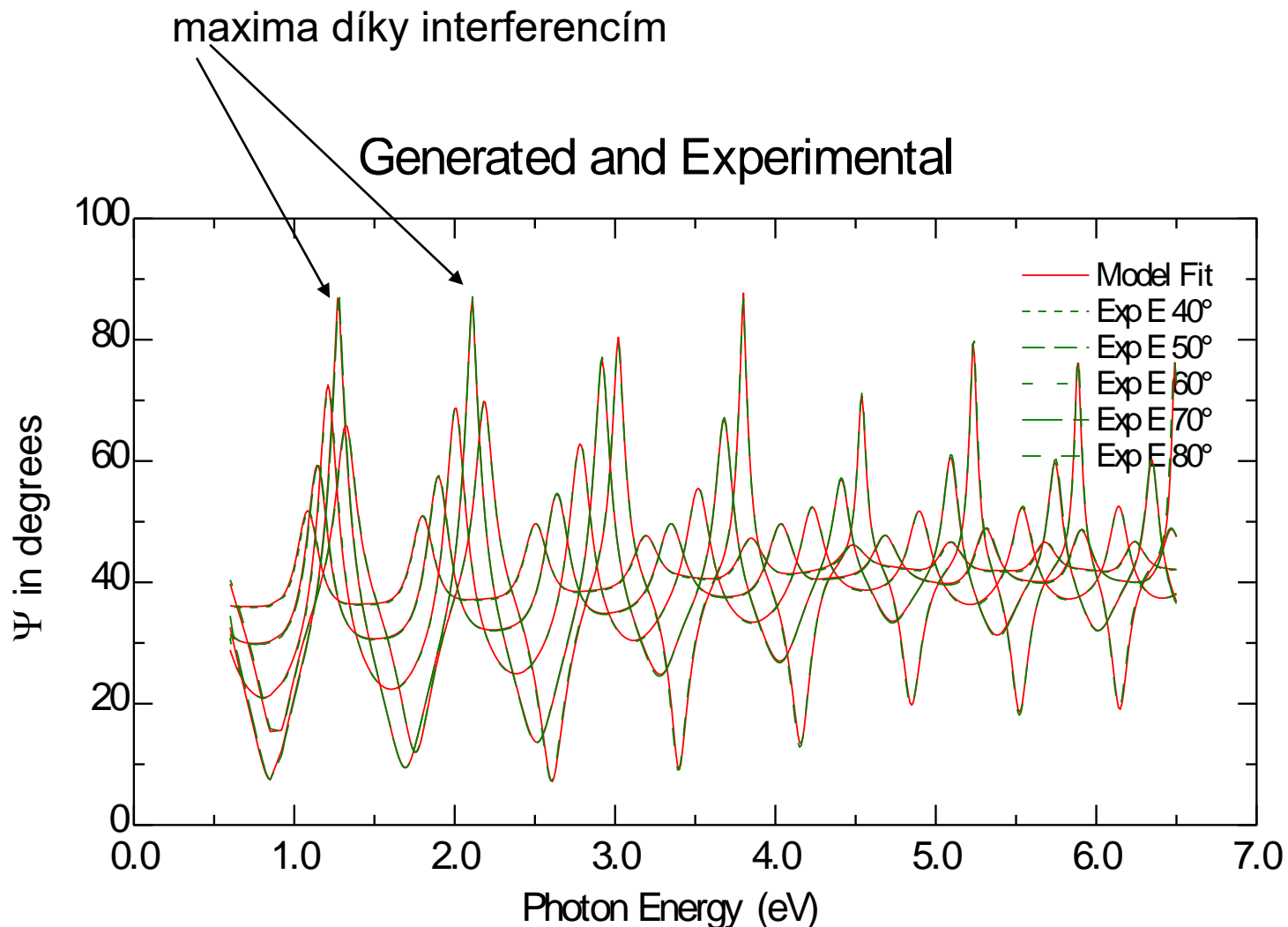
Inverzní (regresní) problém:

- měříme výsledek (odezvu), ne přímo vlastnosti materiálu
- vlastnosti materiálu (optické konstanty, anizotropie, tloušťky, nehomogenity...) jsou často spjaty s odezvou nelineárními a transcendentními rovnicemi, které nelze analyticky invertovat
- řešení je nutno hledat numericky, minimalizací rozdílu předpovědi modelu a měřených dat, typicky se jedná o sumu kvadrátů odchylek:

$$\sum_{\lambda, \theta} \left[\frac{(\Psi_{\text{exp}}(\lambda) - \Psi_{\text{teor}}(\lambda))^2}{\delta\Psi_{\text{exp}}(\lambda)^2} + \frac{(\Delta_{\text{exp}}(\lambda) - \Delta_{\text{teor}}(\lambda))^2}{\delta\Delta_{\text{exp}}(\lambda)^2} (\dots + t_{\text{corr}}T(\lambda) + r_{\text{corr}}R(\lambda)) \right]$$

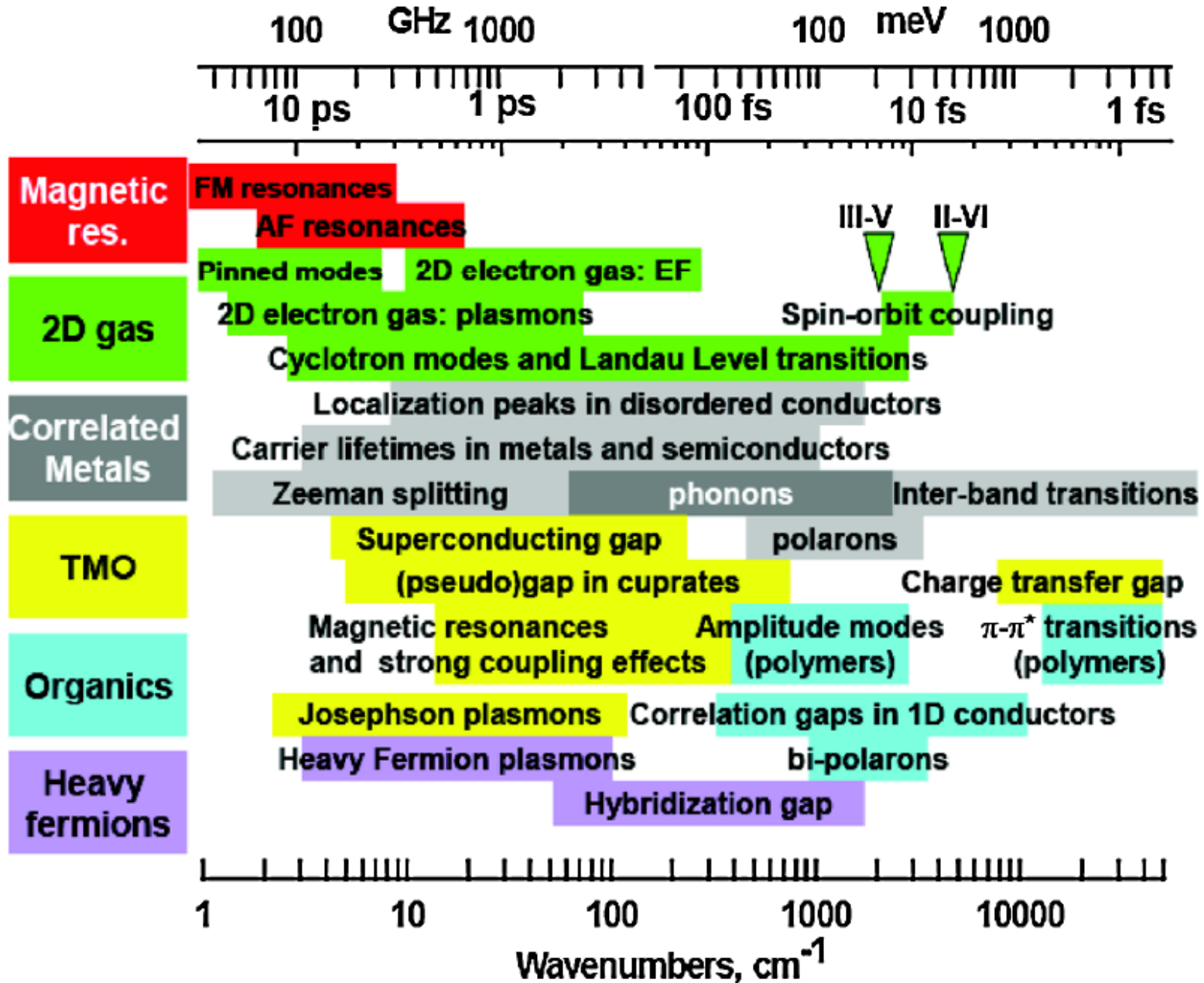
← vážení pomocí chyb, které elipsometrické měření přímo naměří!

NIR-UV příklad 1: SiO₂ vrstva na Si



- fitováno modelem izolující vrstvy (Cauchy model) na Si substrátu $d=659 \pm 0.8\text{nm}$
- relativně tlustá vrstva, spektrum obsahuje několik interferenčních maxim, velmi dobře definovaný fit, malá chyba tloušťky

Excitace mezi THz a UV oborem



Optická vodivost

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

reálná část vodivosti - absorpce
elmag. vlny na jednotku frekvence: $\sigma_1(\omega) \quad (= \omega\epsilon_0\epsilon_2(\omega))$

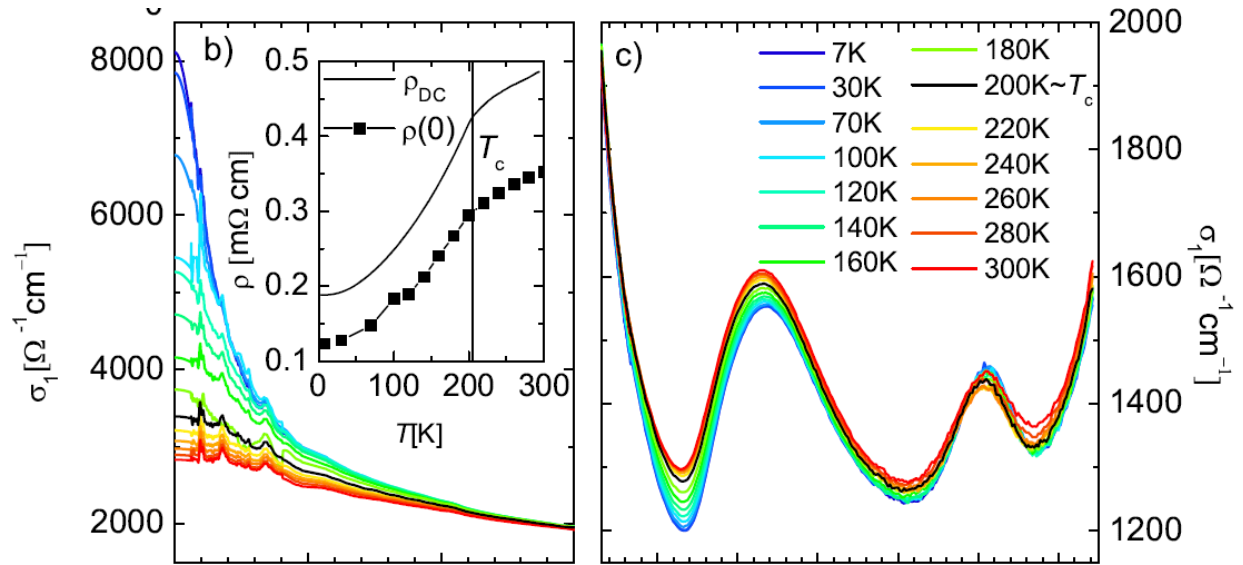
sumační pravidlo: $\int_0^\infty \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \frac{nq^2}{\epsilon_0 m} = \text{const.}$

Optická vodivost je velmi vhodná kvantita jak obecně, tak zvláště pro vodiče, kde v limitě pro nulové frekvence odpovídá DC měrné vodivosti.

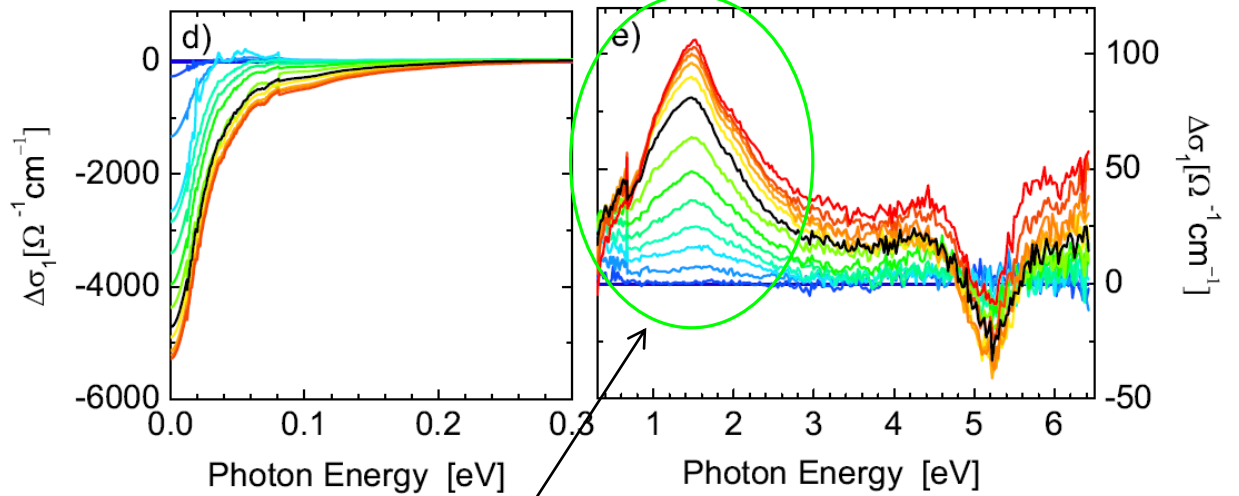
Optical signatures of ferromagnetic state

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$,
 $T_c \sim 205 \text{ K}$

Absolute optical
conductivity



Optical conductivity
relative to 7 K



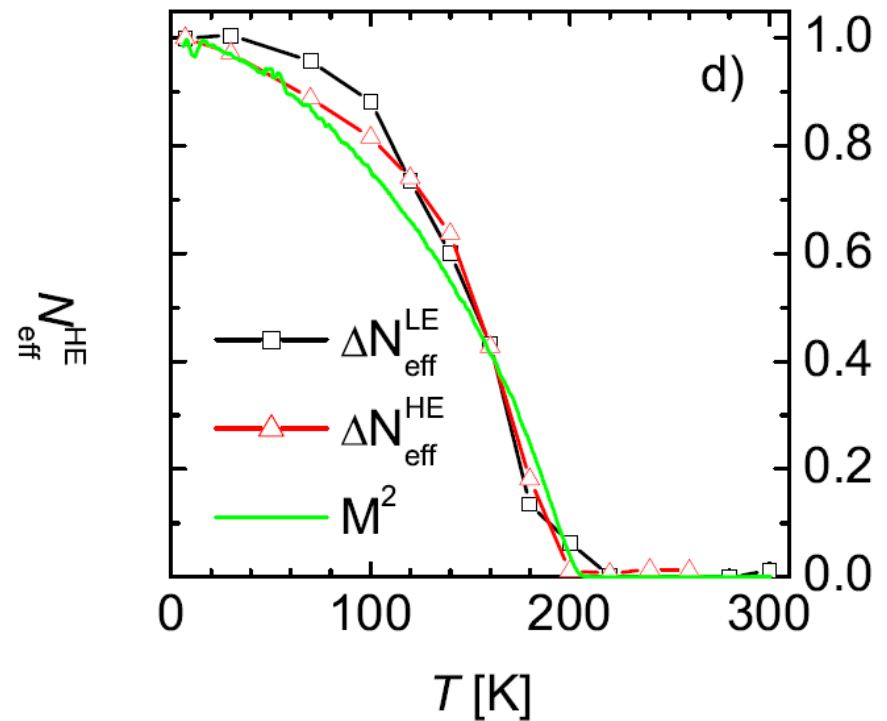
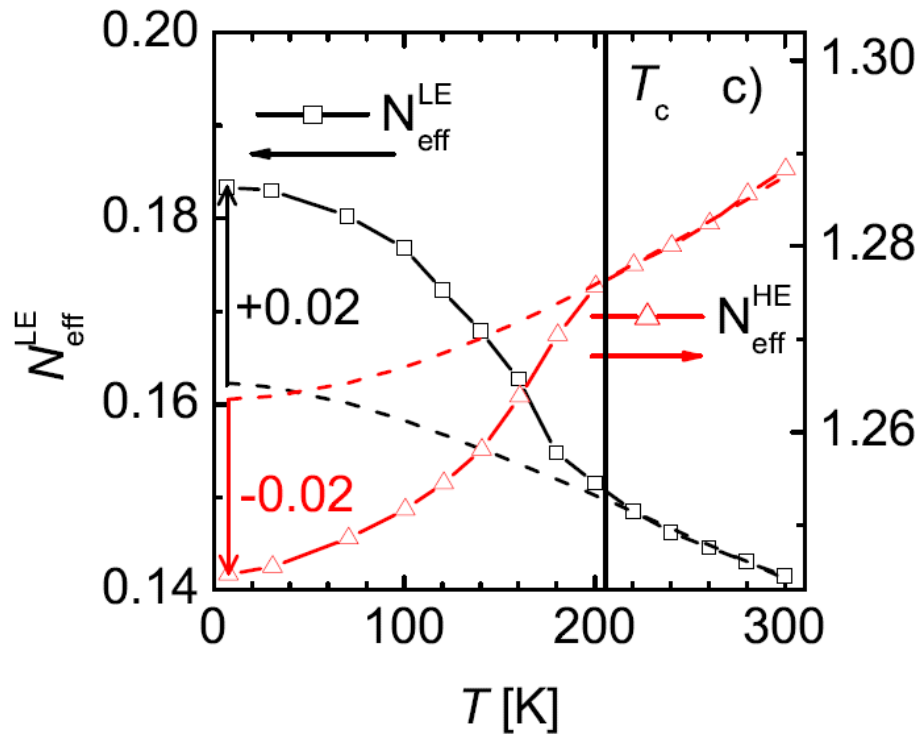
P. Fris et al., Phys. Rev. B 97, 045137 (2018)

A candidate for „wrong-spin-transition“ at $\sim 1.5 \text{ eV}$

Optical signatures of ferromagnetic state

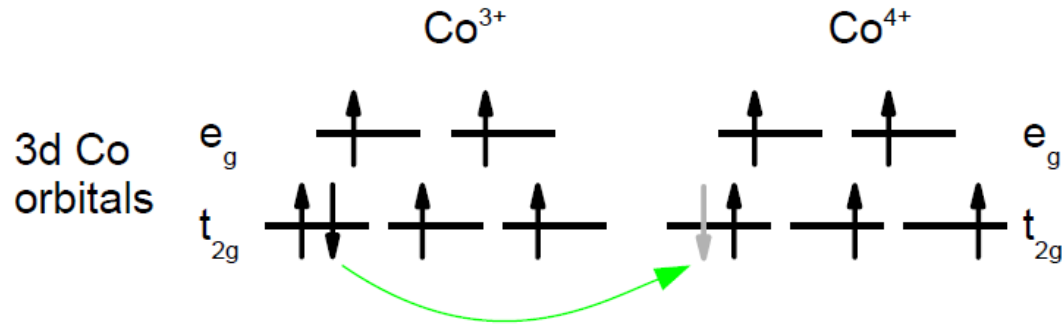
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$, $T_c \sim 205$ K

- The spectral weights (integral of σ_1) of the Drude and the band track the magnetization of the sample
- They are intimately linked to the ferromagnetic mechanism – double exchange



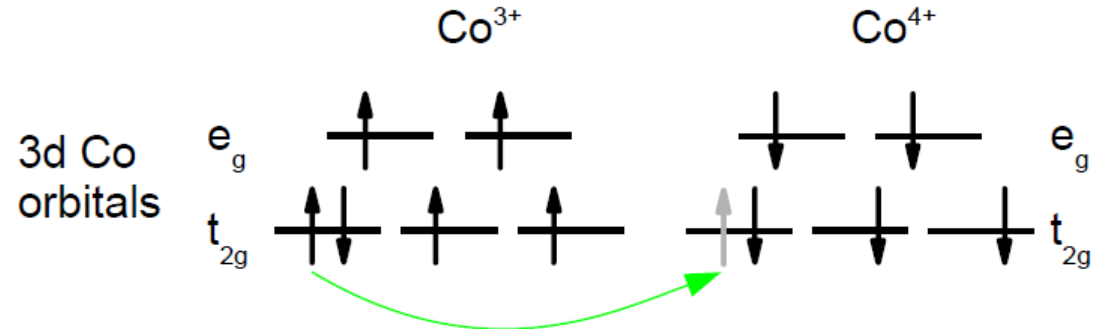
Optical signatures of ferromagnetic transition

ferromagnetic state



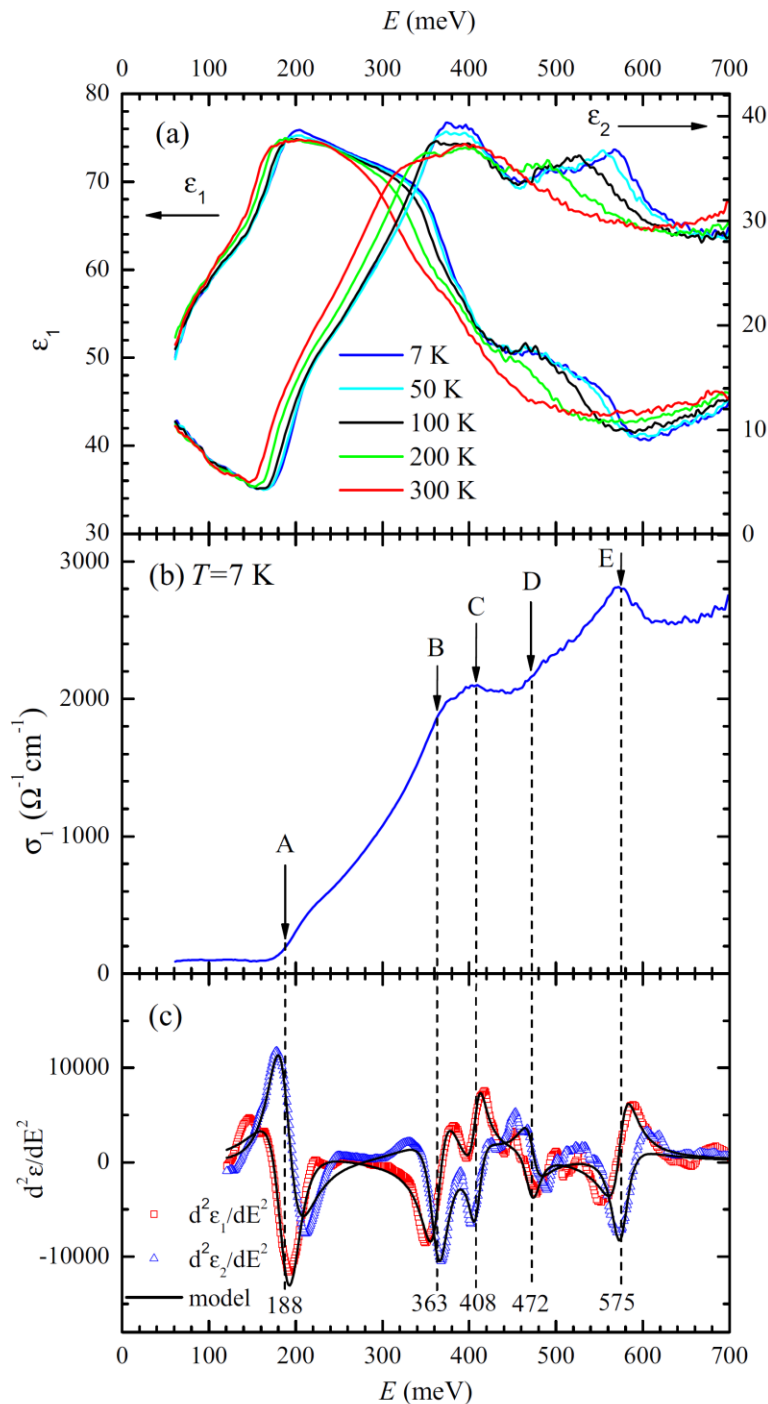
- Double exchange mechanism of ferromagnetism
- Delocalization of electron is the driving force for the ferromagnetic spin alignment
- Leads to a conducting response

paramagnetic state



- Transition between Co ions with anti-parallel spins („wrong-spin-transition“)
- This transition has final state at higher energy than the initial (number of misaligned spins increased, violating Hund's rules)

Mezipásové předchody v Bi_2Te_3



- Dielektrická funkce topologického izolátoru Bi_2Te_3
- na nízkých teplotách jsou mezipásové přechody odlišitelnější díky menšímu rozptylu

- Přepočítání na optickou vodivost

- Identifikace kritických bodů a fit druhé derivace dielektrické funkce modelem kritických bodů

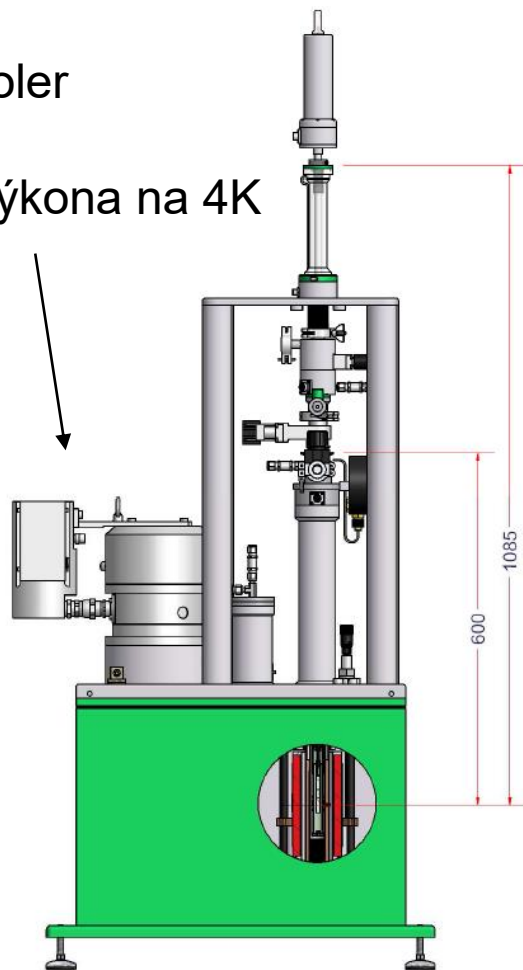
$$\frac{d^2\epsilon}{dE^2} = Ae^{i\phi}(E - E_{CP} + i\zeta)^{n-2}$$

Měření magnetických vlastností látek

Měření magnetických a transportních vlastností látek

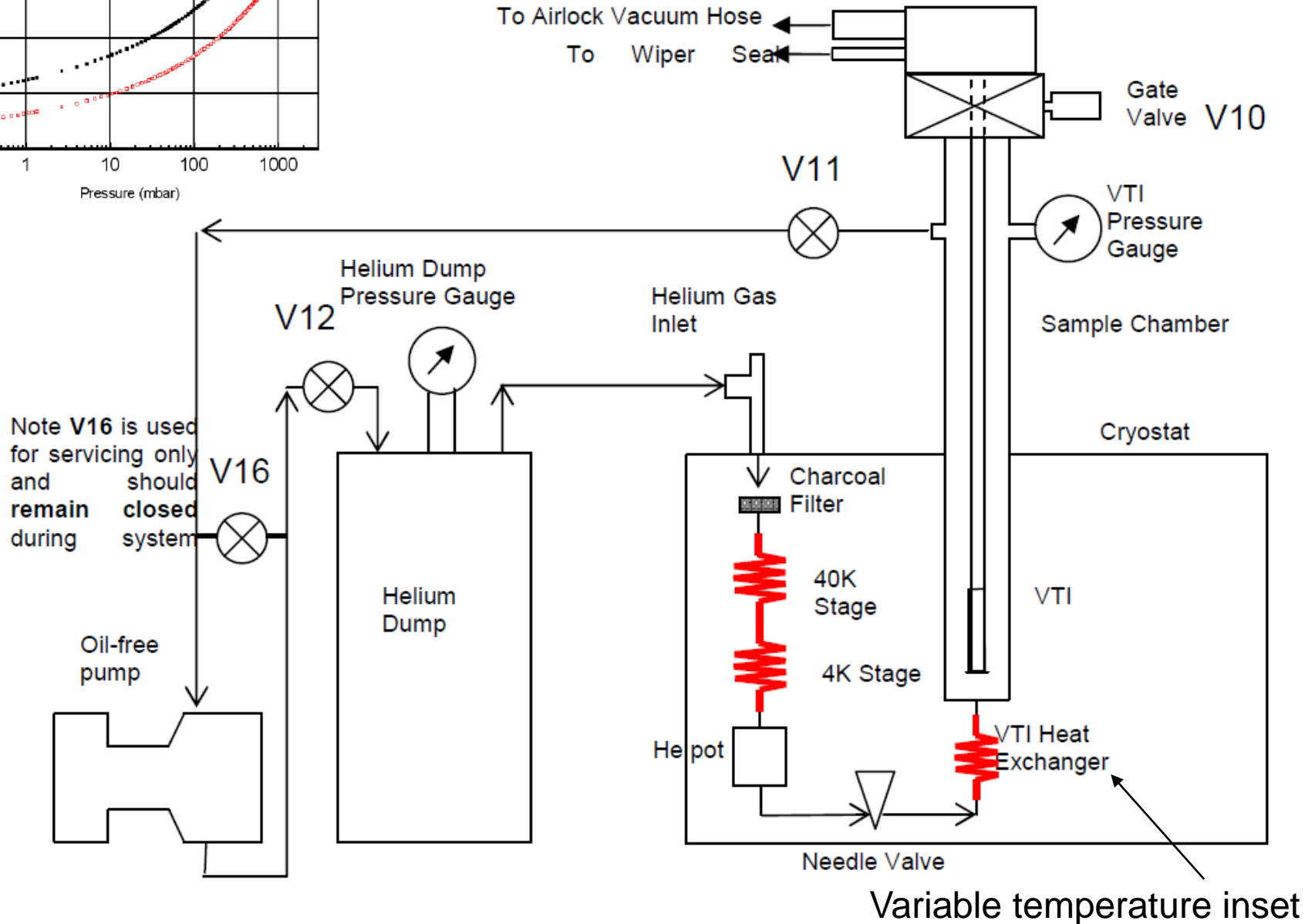
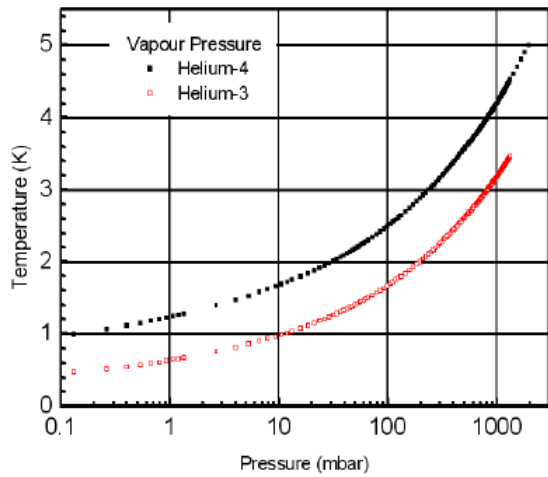
- měření odporu, Hallova koeficientu, magnetické susceptibility a magnetizace
- 1.6 a 400 K v magnetickém poli ± 9 T

pulsní cryocooler
7kW příkon
1W chladící výkon na 4K



výrobce firma Cryogenics

Schéma kryochladiče a kryostatu 1.6-400K



VSM – vibrating sample magnetometer

- indukční technika měření magnetického momentu – vertikální pohyb vzorku ($\sim 20\text{Hz}$) indukuje proud v cívkách
- 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.

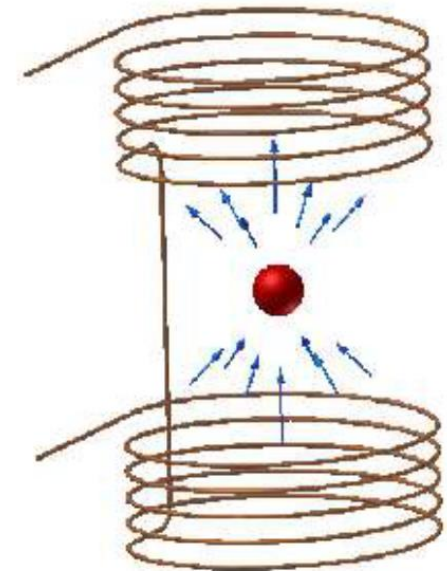
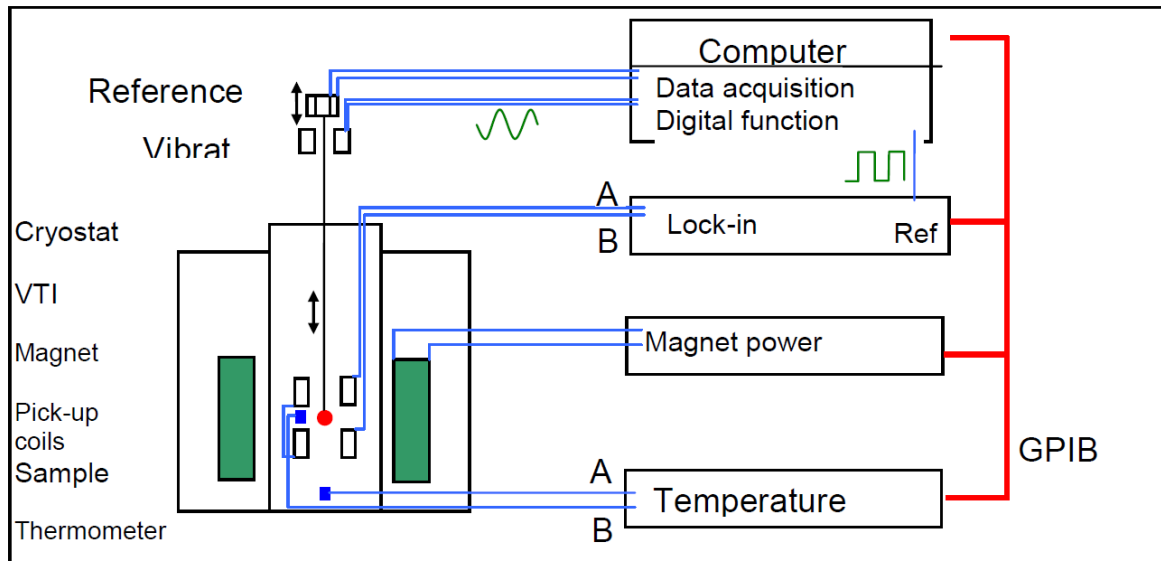
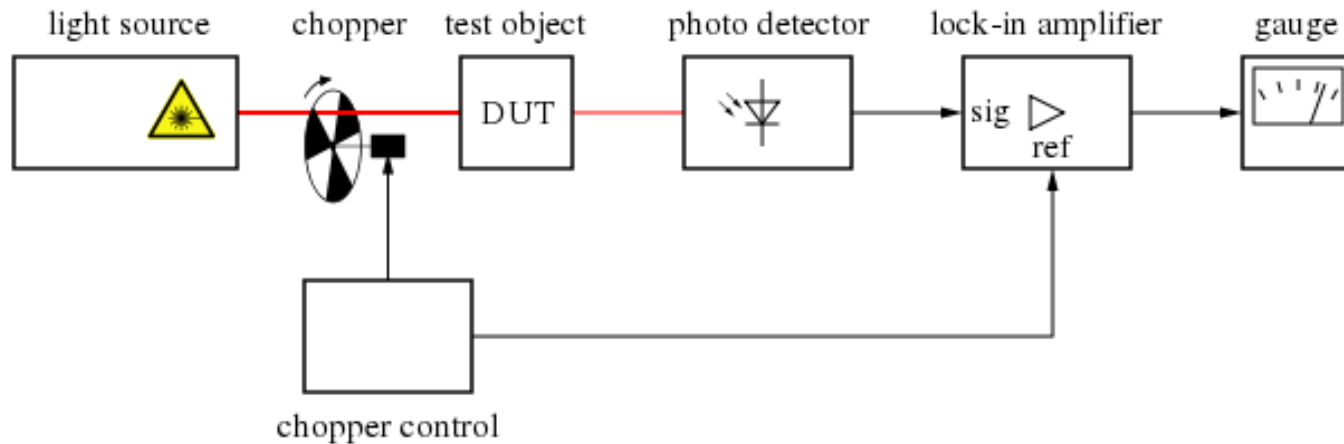


Figure 1-1 Schematic view of sample and VSM pick-up coils. Arrows indicate the direction of the dipole field.

synchronní zesilovač (lock-in amplifier)

- pro odstranění (potlačení) vlivu světla z okolí je ideální modulace světla (chopper) a následná detekce s použitím synchronního zesilovače (lock-in amplifier, někdy „phase sensitive detector“)



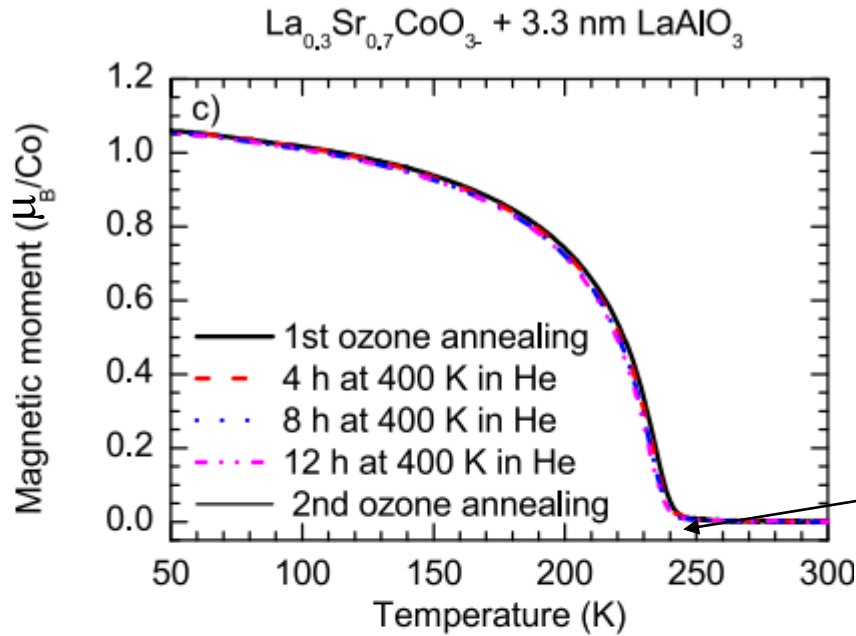
- synchronní zesilovač integruje měřený signál s frekvencí danou modulací což velmi potlačuje jakýkoliv nemodulovaný signál (šum, přímé světlo z okolí apod).

$$U_{\text{out}}(t) = \frac{1}{T} \int_{t-T}^t \sin [2\pi f_{\text{ref}} \cdot s + \varphi] U_{\text{in}}(s) ds$$

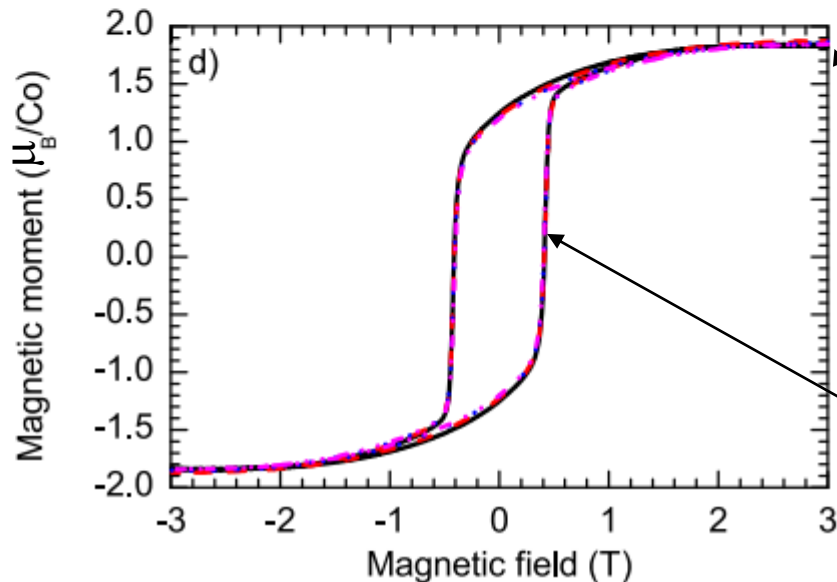
Most simple case – ferromagnetic material ($\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_3$)

- Magnetic moment (in cgs $emu \sim 1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ Am}^2$) is very useful to recalculate to Bohr magneton per magnetic ion
- magnetic moment of spin $1/2 = 1 \mu_B$

Left: Temperature dependence of magnetization in a weak field, typically $\sim 10 \text{ mT}$ - determination of T_c



$T_c \approx 240 \text{ K}$



Left: Hysteresis loop at low temperature to determine saturated magnetic moment and coercive field

Saturated magnetic moment of $1.8 \mu_B/\text{Co}$ ion

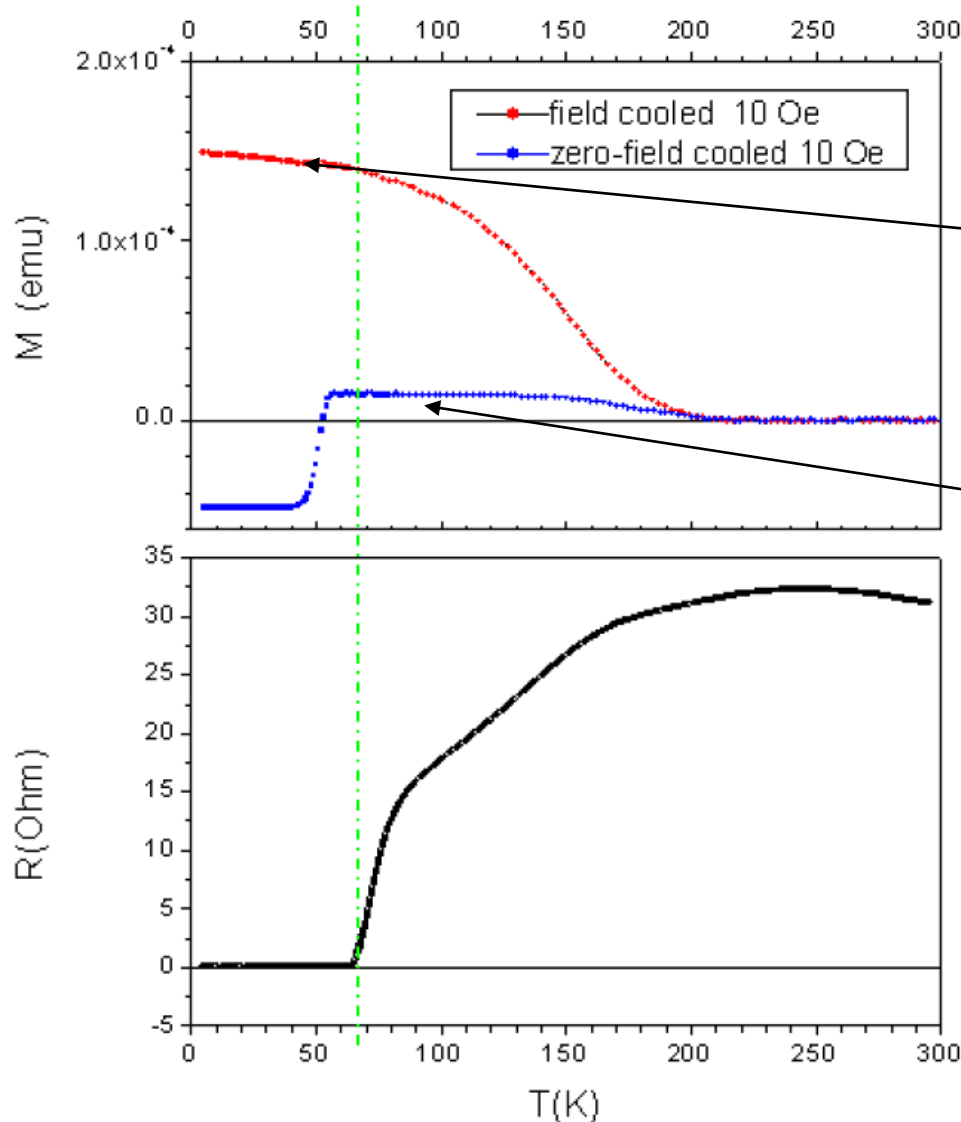
Coercive field = $\sim 0.4 \text{ T}$

magnetický moment supermřížek YBCO/LCMO

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3 : 300/100 \text{ \AA}$

v magnetometrii je standardně používána jednotka *cgs emu*.

$$1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ Am}^2$$



při chlazení v poli je magnetické pole již uvnitř supravodiče v podobě vortexů

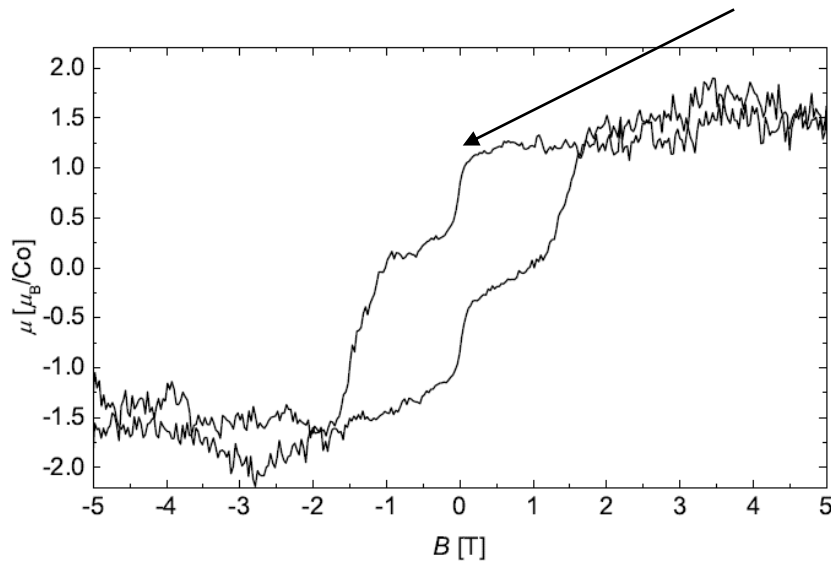
při chlazení v nulovém poli je vidět Meissnerův jev

magnetický moment feromagnetického $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$

Be carefull on cleannes of your samples!

Samples can get easily contaminated by Fe particles

- e.g. from PLD sample plates - scratching with sandpaper necessary
- By standard metallic tweezers - plastic tweezers are necessary
- By Fe nanoparticles from air (captured by e.g. Kapton tape used in sample holder.)

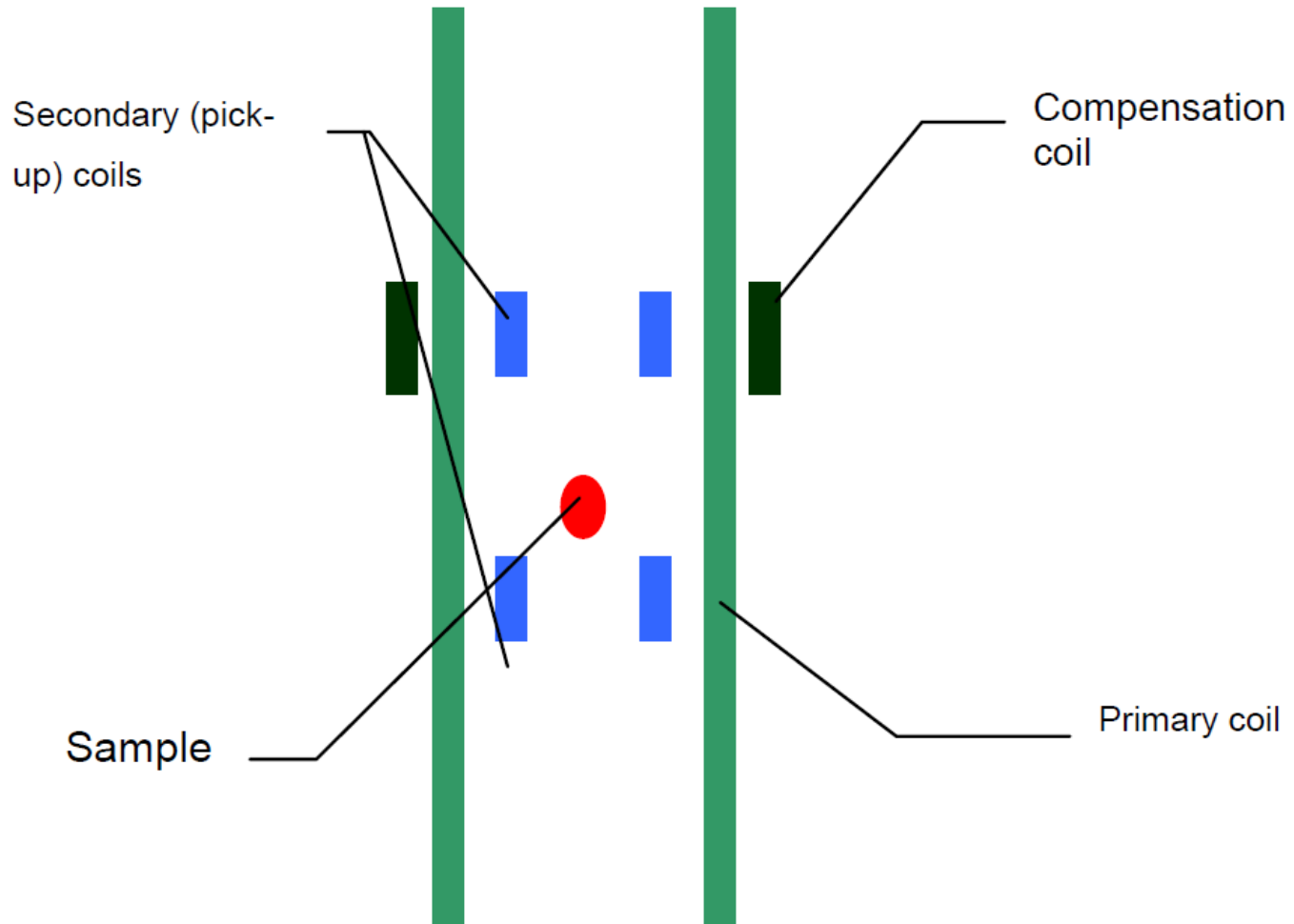


Double stepped hysteresis loop,
most likely due to Fe contamination

FIG. S4. Magnetic moment per Co site of the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ thin film at 4 K, as a function of the applied field, obtained using vibrating sample magnetometer.

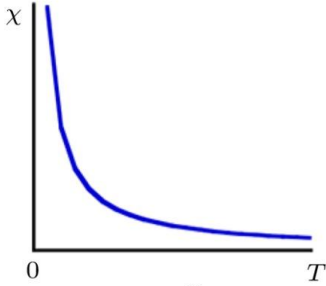
Měření AC magnetické susceptibility

- Primární cívkou se vytváří AC magnetické pole typicky 1mT na 1-10 000 Hz
- pokud je vzorek v blízkosti jedné z cívek, pak měřený signál je úměrný reálné a imaginární části magnetické susceptibility



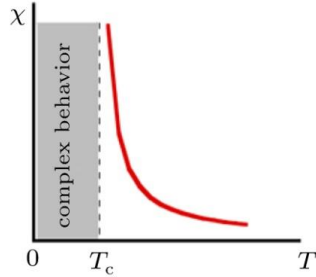
magnetická susceptibilita

Paramagnetism



$$\chi_m = \frac{C_p}{T}$$

Ferromagnetism



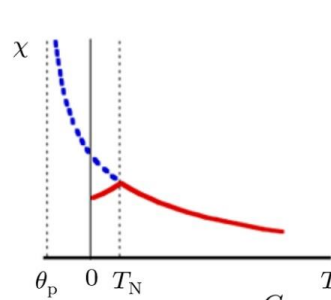
$$\chi_m(T \gg T_c) = \frac{C_p}{T - T_c}$$

exchange
integral > 0

Antiferromagnetism

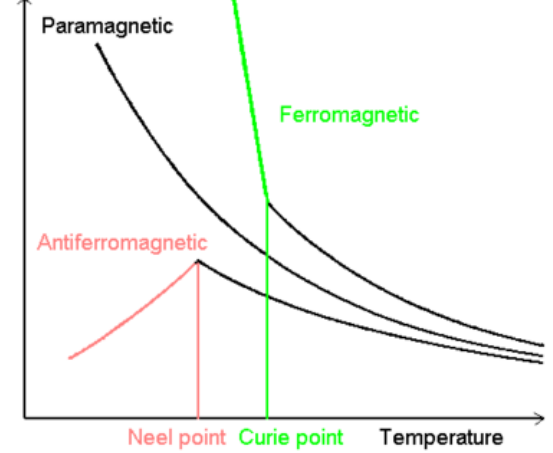


exchange
integral < 0

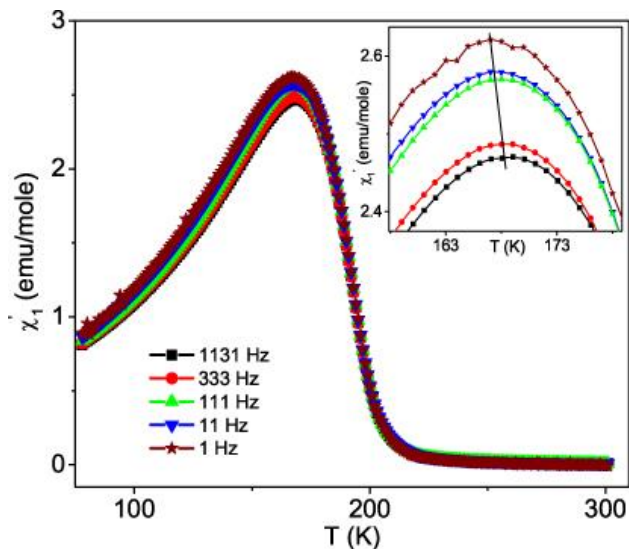


$$\chi_m(T \gg T_N) = \frac{C_p}{T + \theta_p}$$

Susceptibility



Antiferromagnetic clusters in $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$



Antiferromagnetic LaCrO_3 , $T_N = 287$ K

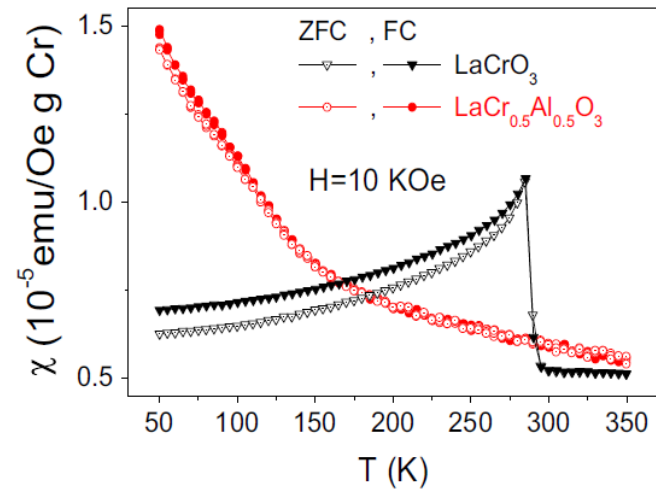


Fig. 7. ZFC and FC magnetic susceptibility (χ) versus temperature (T) for LaCrO_3 (black) and $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$ (red) samples measured at $H = 10$ kOe. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Skenovací tunelovací mikroskopie (STM)

AFM – atomic force microscopy

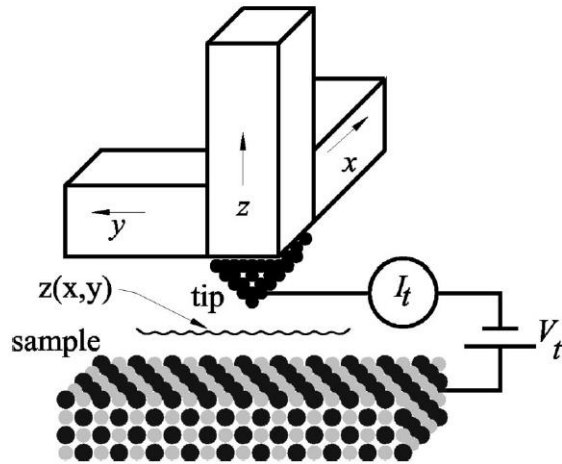


FIG. 2. A scanning tunneling microscope (schematic).

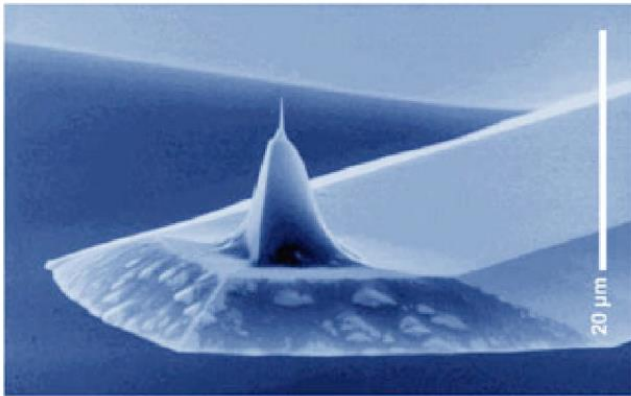


FIG. 8. (Color in online edition) Scanning electron micrograph of a micromachined silicon cantilever with an integrated tip pointing in the [001] crystal direction (Wolter *et al.*, 1991). This is a Pointprobe sensor made by Nanosensors GmbH und Co. KG, Norderfriedrichskoog, Germany D-25870. Photo courtesy of Nanosensors GmbH & Co. KG.

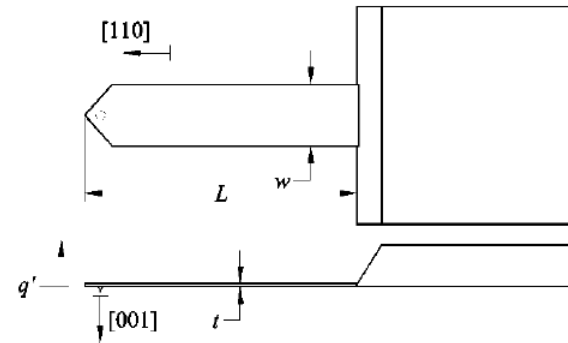


FIG. 7. Top view and side view of a microfabricated cantilever (schematic). Most cantilevers have this diving-board geometry.

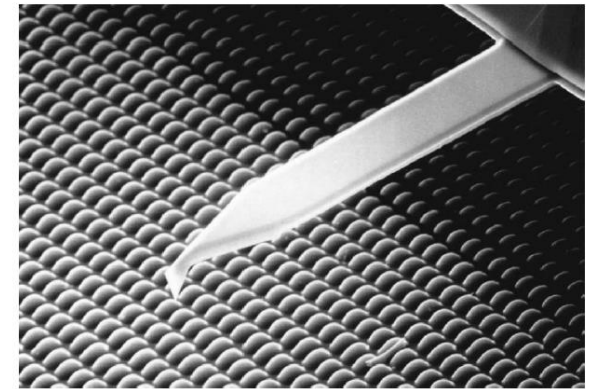


FIG. 9. Scanning electron micrograph of a micromachined silicon cantilever with an integrated tip pointing in the [001] crystal direction. In this type, the tip is etching free so that the sample area adjacent to the tip is visible in an optical microscope. Length, 120 μm ; width, 30 μm ; thickness, 2.8 μm ; $k = 15 \text{ N/m}$; $f_0 = 300 \text{ kHz}$. Photo courtesy of Olympus Optical Co. Ltd, Hachioji, Tokyo 192-8507, Japan.

AFM – atomic force microscopy

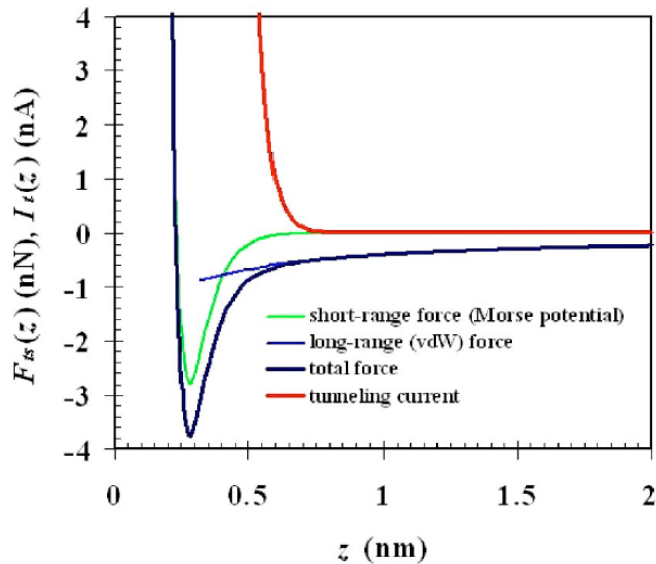


FIG. 18. (Color in online edition) Plot of tunneling current I_t and force F_{ts} (typical values) as a function of distance z between center of front atom and plane defined by the centers of surface atom layer.

- Bezkontaktní mód- používá přitažlivou část interakce
- Kontaktní mód - používá odpudivou část interakce

- síla mezi hrotem a vzorkem je použita pro zobrazení povrchu
- Statický mód – síla je úměrná ohnutí hrotu
- Dynamický mód –
 - Hrot cíleně vibruje se svou rezonanční frekvencí f_0
 - AM - amplitudová modulace
 - -aktuátor je udržován na konstantní amplitudě
 - FM - frekvenční modulace - zpětnovazebná smyčka udržuje konstantní frekvenci

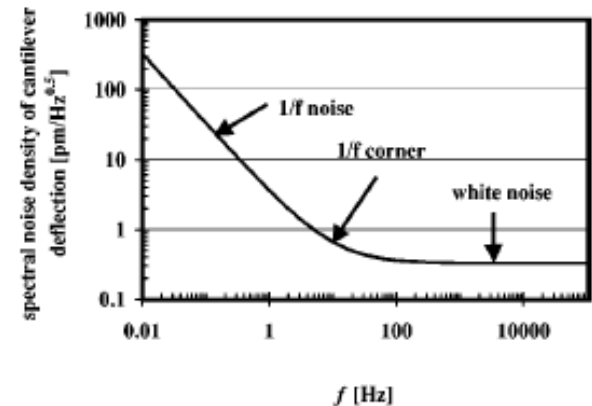


FIG. 16. Noise spectrum of a typical cantilever deflection detector (schematic), characterized by $1/f$ noise for low frequencies and white noise for intermediate frequencies. For very high frequencies, the deflection noise density of typical cantilever deflection sensors goes up again (“blue noise,” not shown here).

AFM – atomic force microscopy

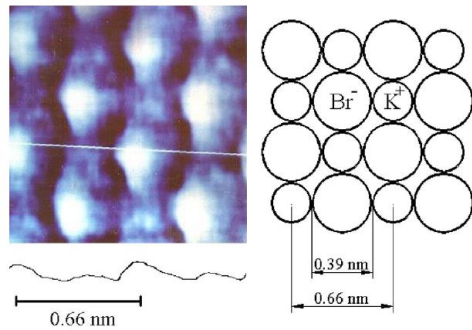


FIG. 19. (Color in online edition) Atomically resolved image of KBr (001) in contact AFM mode. The small and large protrusions are attributed to K^+ and Br^- ions, respectively. From Giessibl and Binnig, 1992b.

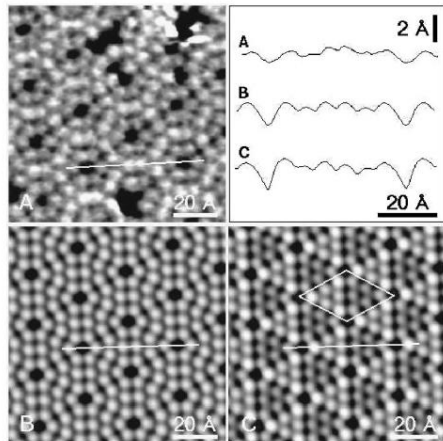


FIG. 24. AFM image of the silicon 7×7 reconstruction with amplitude-modulation (AM) mode. Image size $100 \times 100 \text{ \AA}^2$. A comparison between (A) an AFM image and (B) empty- and (C) filled-state STM images. The gray scales in the images correspond to a height difference of 1 Å. The STM images were recorded with tip voltages of -2 and $+2.2$ V, respectively, and a constant current of 0.1 nA. The AFM image was low-pass filtered using a 3×3 convolution filter, while the STM images show unfiltered data. The cross sections through the four inequivalent adatoms are obtained from raw data. The 7×7 unit cell is outlined in the filled-state STM image. The faulted and unfaulted halves correspond to the left-hand and right-hand sides, respectively. From Erlandsson *et al.*, 1997.

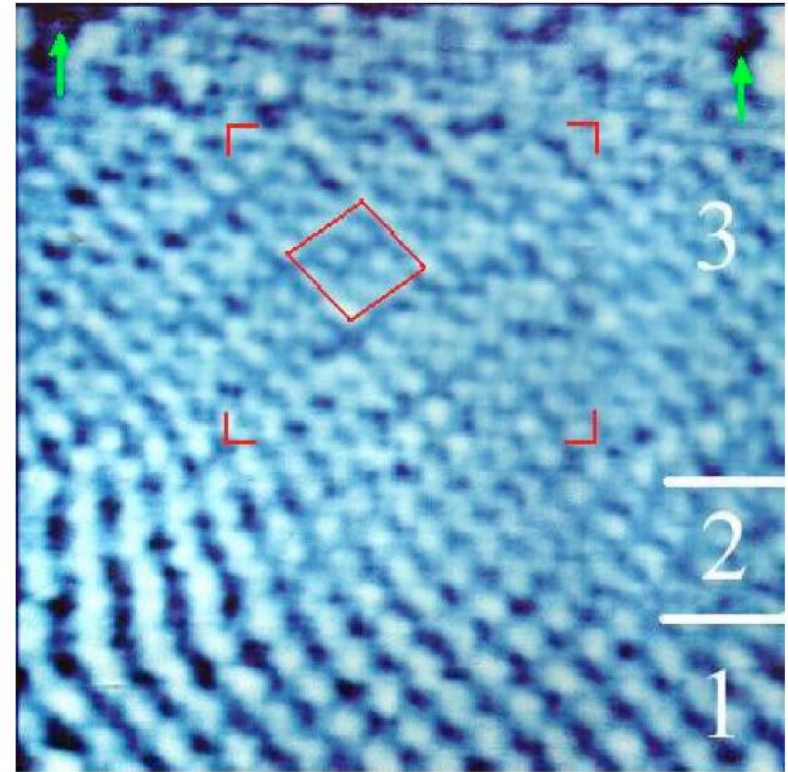


FIG. 20. (Color in online edition) Atomically resolved image of KBr (001) in contact AFM mode. Scan width of 5 nm in region 1, is continuously increased from 5 nm to 10 nm in region 2 and 10 nm in region 3 (see text). The $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R45^\circ$ superstructure and the slight depression in the central $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}^2$ area (enclosed by angles) is probably caused by the repulsive force of 1 nN between the front atom of the tip and the sample. The square shows the unit cell of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R45^\circ$ reconstruction; the arrows indicate atomic-size defects. From Giessibl and Binnig, 1992a.

AFM – atomic force microscopy

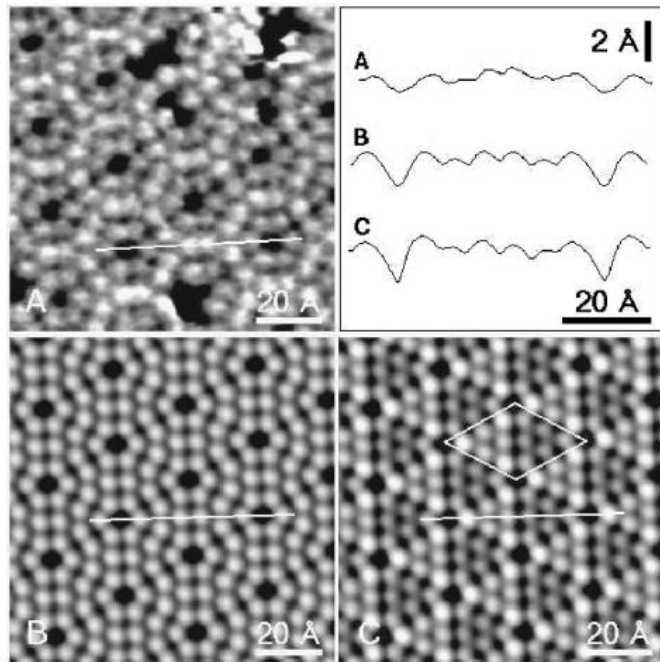
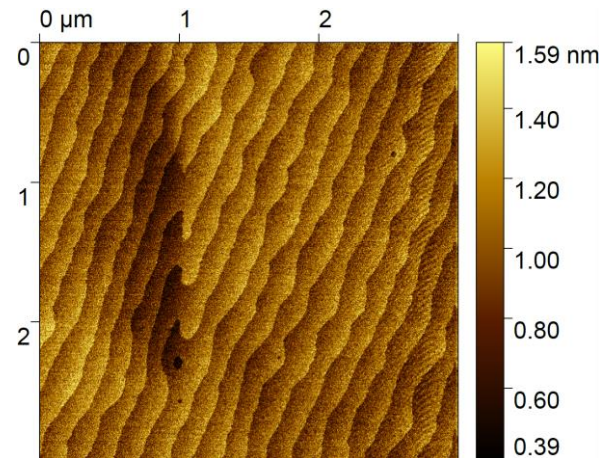
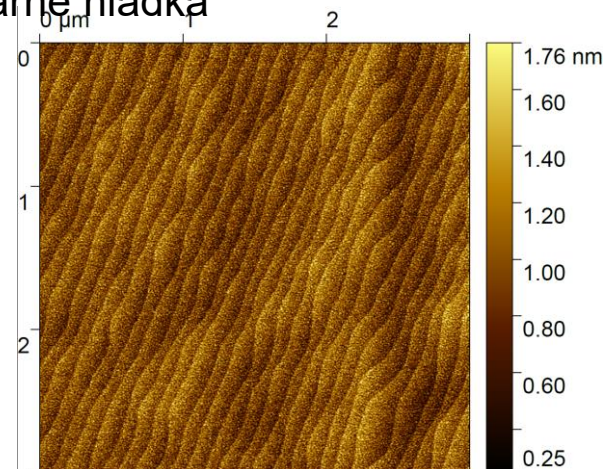


FIG. 24. AFM image of the silicon 7×7 reconstruction with amplitude-modulation (AM) mode. Image size $100 \times 100 \text{ \AA}^2$. A comparison between (A) an AFM image and (B) empty- and (C) filled-state STM images. The gray scales in the images correspond to a height difference of 1 \AA . The STM images were recorded with tip voltages of -2 and $+2.2 \text{ V}$, respectively, and a constant current of 0.1 nA . The AFM image was low-pass filtered using a 3×3 convolution filter, while the STM images show unfiltered data. The cross sections through the four inequivalent adatoms are obtained from raw data. The 7×7 unit cell is outlined in the filled-state STM image. The faulted and unfaulted halves correspond to the left-hand and right-hand sides, respectively. From Erlandsson *et al.*, 1997.

Povrch SrTiO_3 upravený na Ti terminaci
Vidíme vicinální schodky

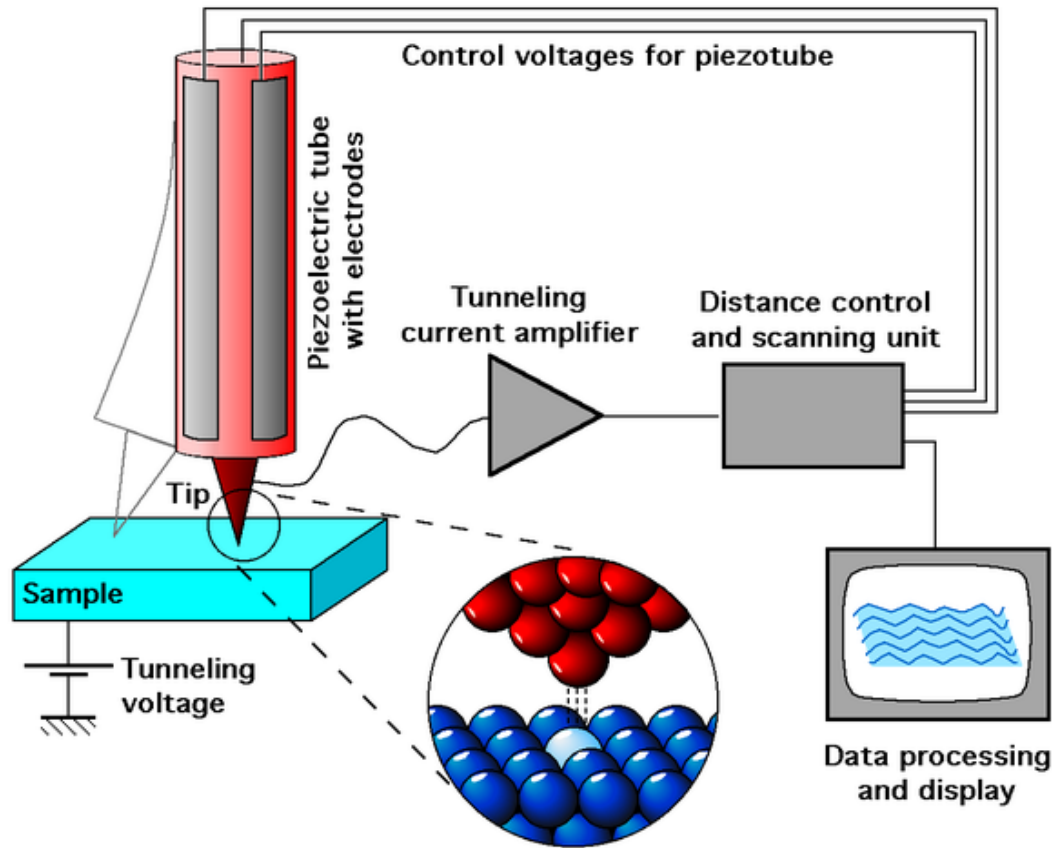


Povrch supermřížky $\text{LaFeO}_3 + \text{SrTiO}_3$ na SrTiO_3
opět vidíme vicinální schodky, supermřížka je
atomárně hladká



M. Kiaba et al, v přípravě, použito AFM Bruker
ICON, CEITEC Nano

Skenovací tunelovací mikroskopie (STM)



tunelovací proud je exponenciálně závislý na vzdálenosti d a výstupní práci ϕ

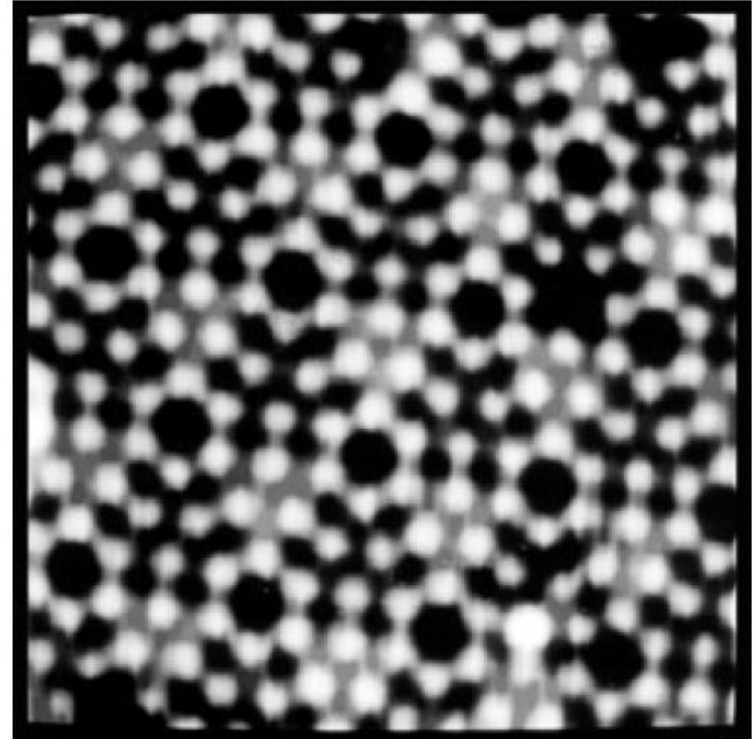
$$I_T \propto \frac{U}{d} \exp\left(-Kd\sqrt{\phi}\right)$$

U ... napětí

- skenování povrchu podobně piezoposuvů (podobně jako při AFM), ale při konstantním tunelovacím proudu mezi hrotem a vzorkem.
- typická vzdálenost hrotu a vzorku 4-7Å
- lze dosáhnout atomárního rozlišení, ~1Å
- 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

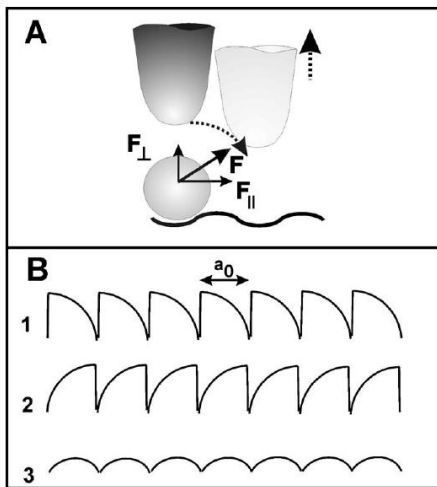
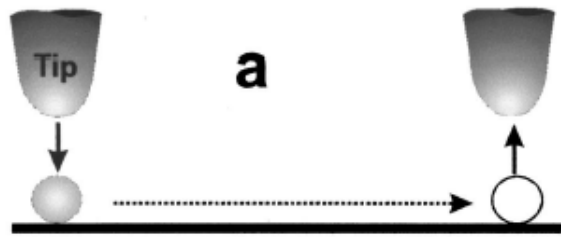
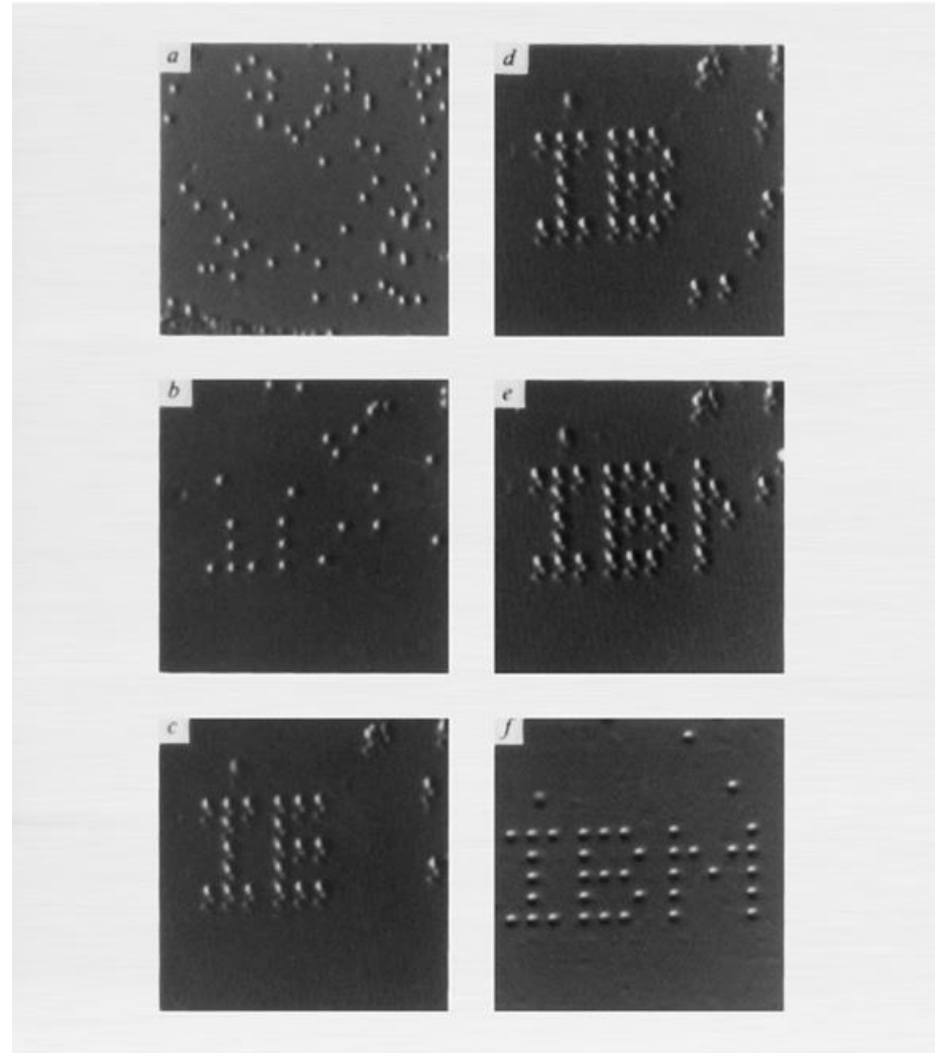


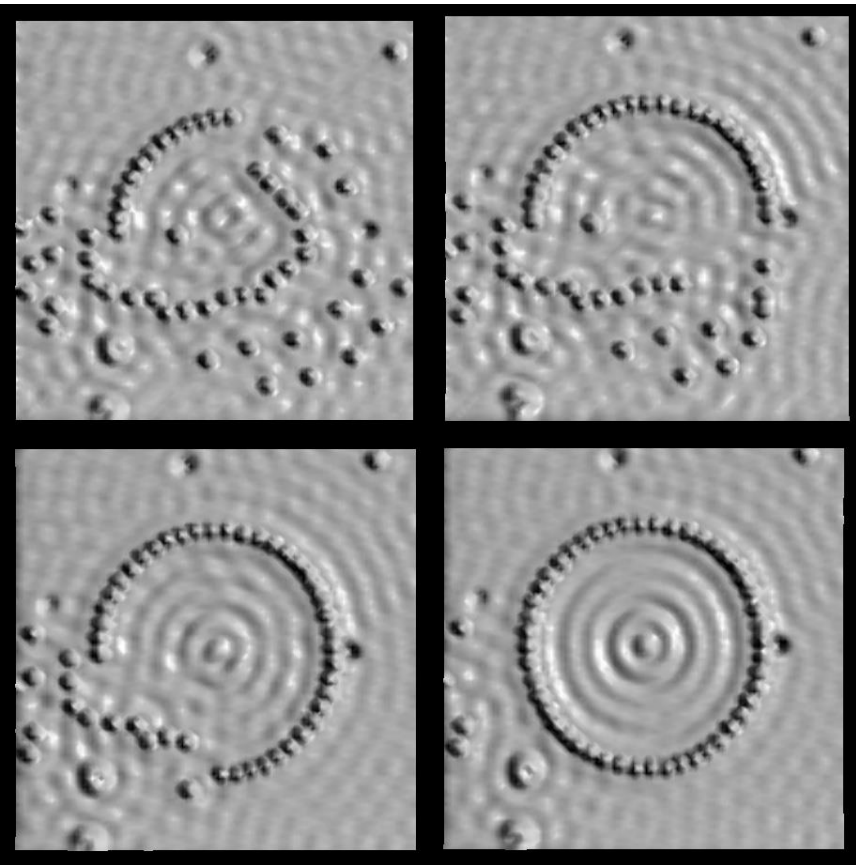
FIG. 5. (a) Demonstration of the vertical and parallel force components involved in LM. (b) STM tip-height manipulation curves correspond to (1) pulling, (2) pushing, and (c) sliding modes.



35 Xe atomů na Ni povrchu

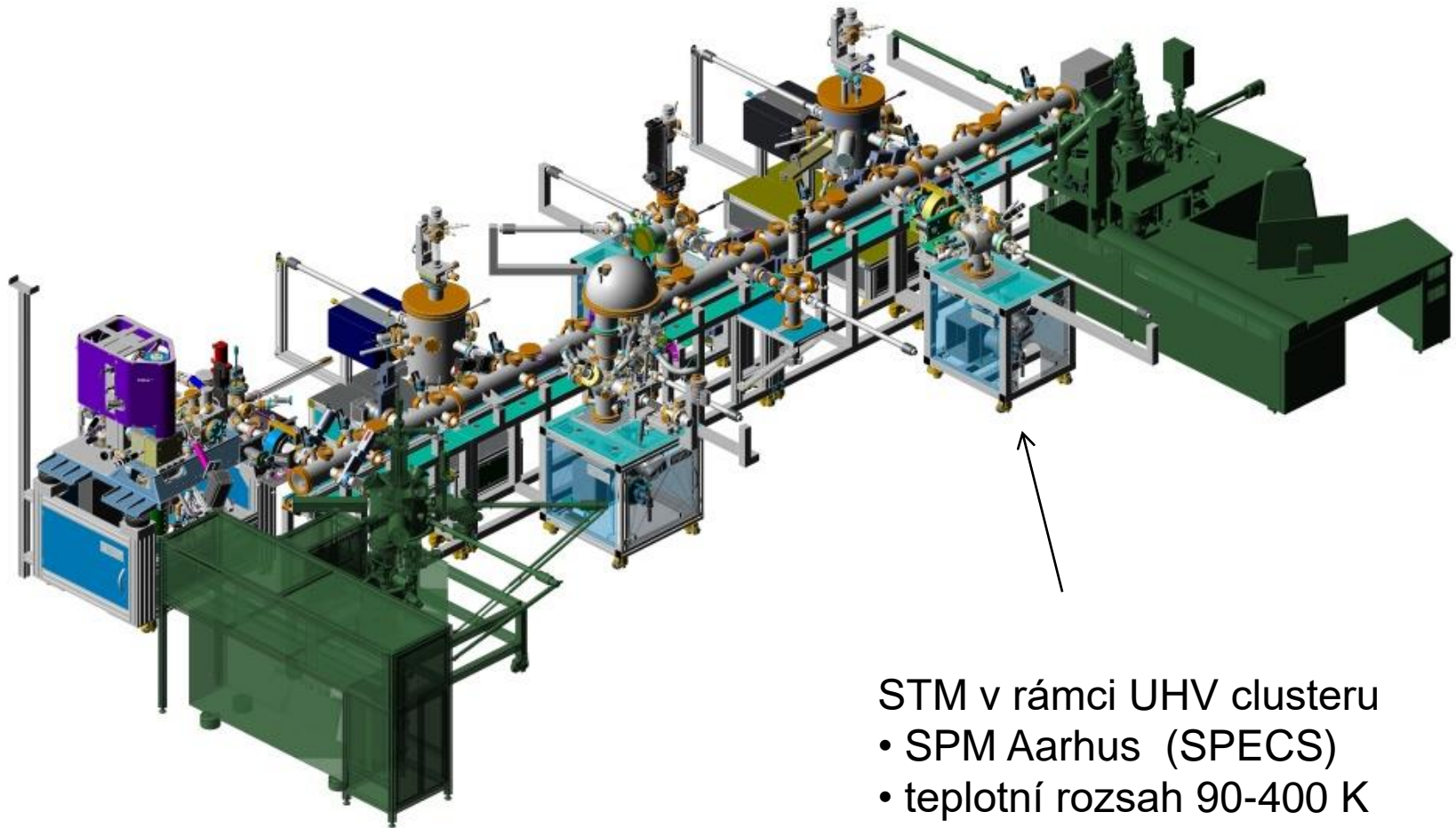
Eigler, D. M. & Schweizer, E. K. *Nature* **344**, 524–526 (1990).

Friedelovy oscilace pozorované s STM



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

STM na ceitecu



STM v rámci UHV clusteru

- SPM Aarhus (SPECS)
- teplotní rozsah 90-400 K
- možnost evaporace tří materiálů

STS - scanning tunneling spectroscopy

derivace tunelovacího proudu je úměrná lokální hustotě stavů ρ

$$\frac{dI}{dV}(x, y, s, V) = A \exp\left(-\frac{s}{s_0}\right) \rho_s(x, y, eV)$$

s ... vzdálenost hrotu a vzorku

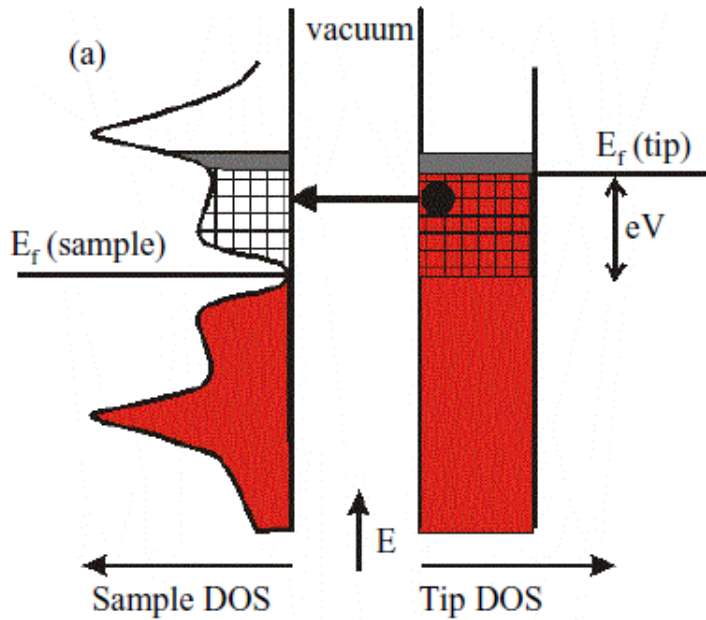
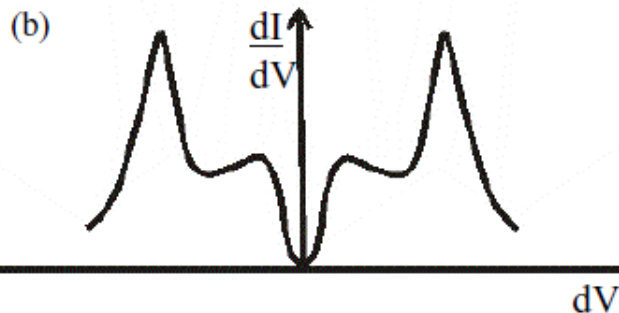
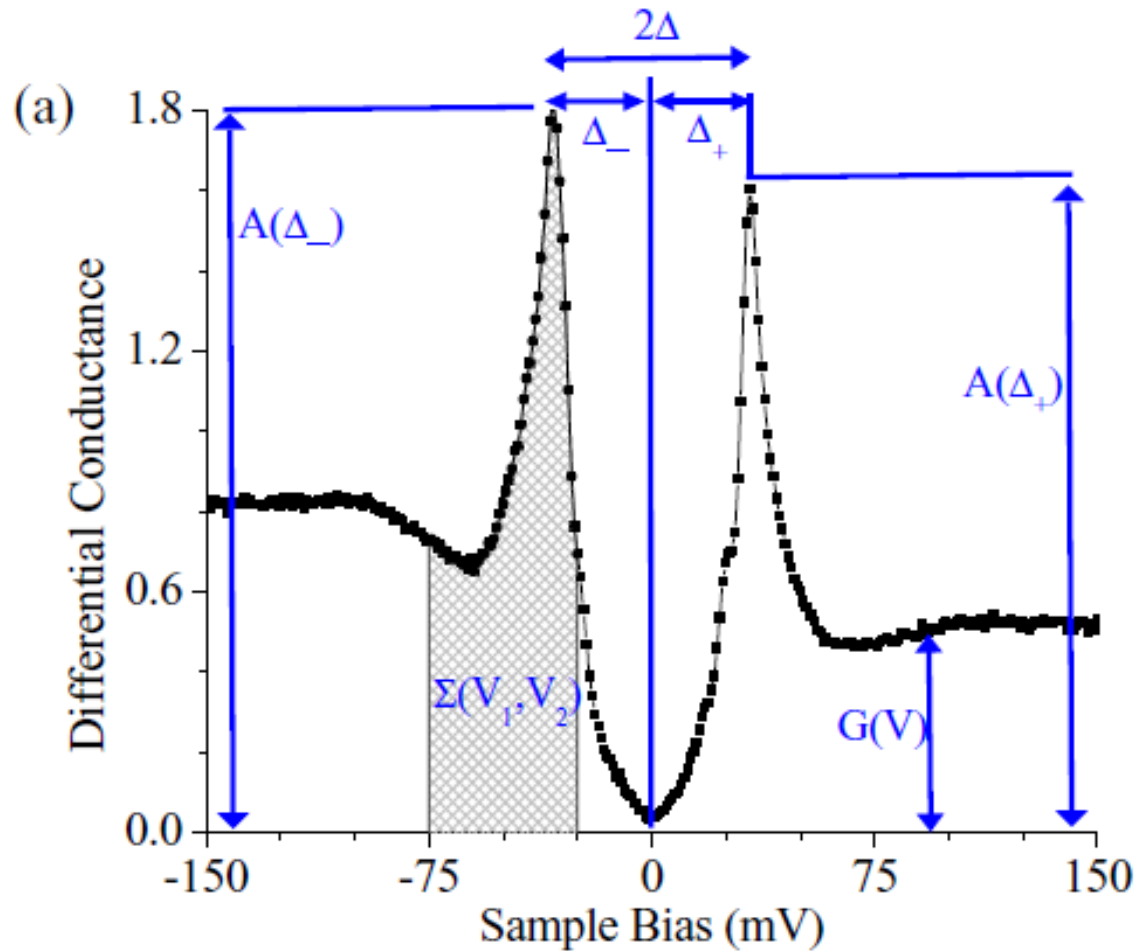


Figure 1.11: Technique for making a direct measurement of dI/dV .

(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.



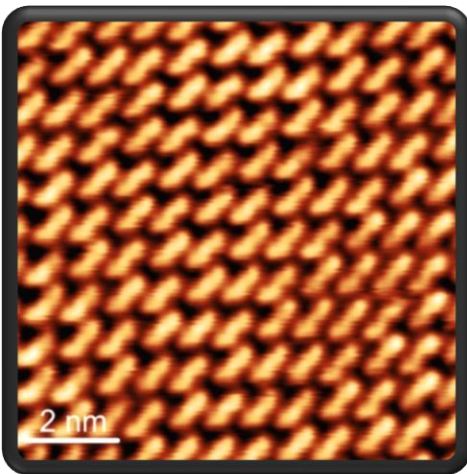
STS - scanning tunneling spectroscopy



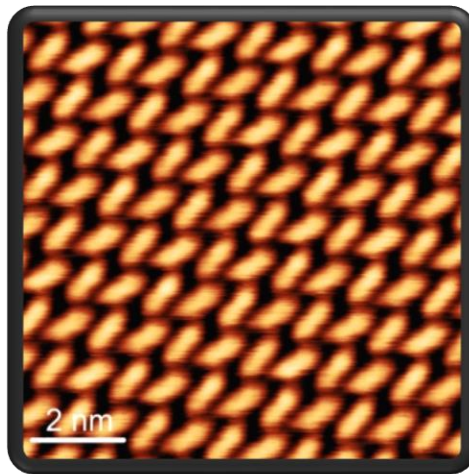
- supravodivá mezera v derivaci proudu v supravodiči $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

BDA on Ag(100), STM

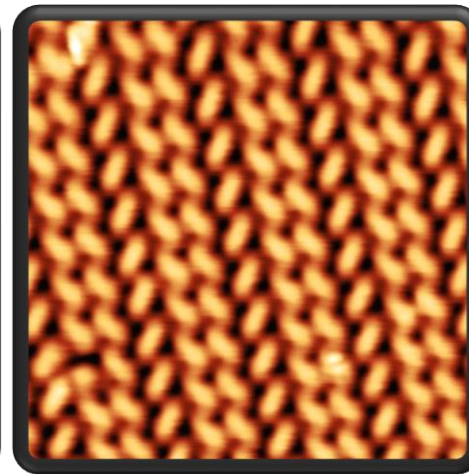
α -phase



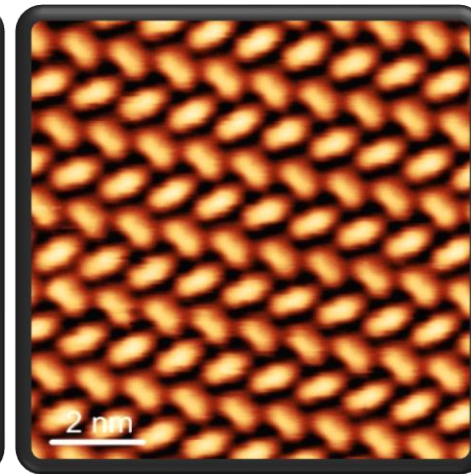
β -phase



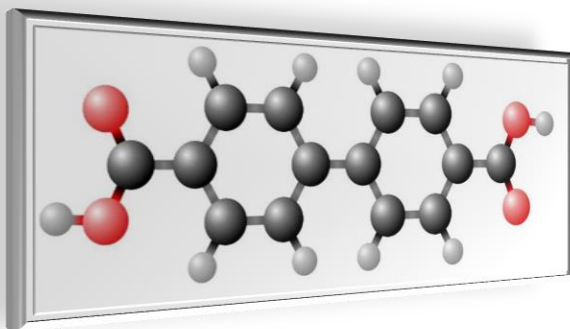
γ -phase



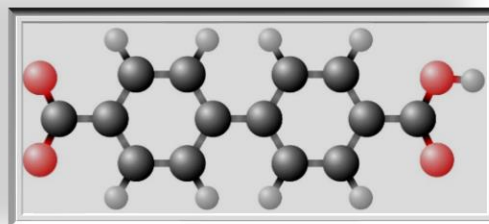
δ -phase



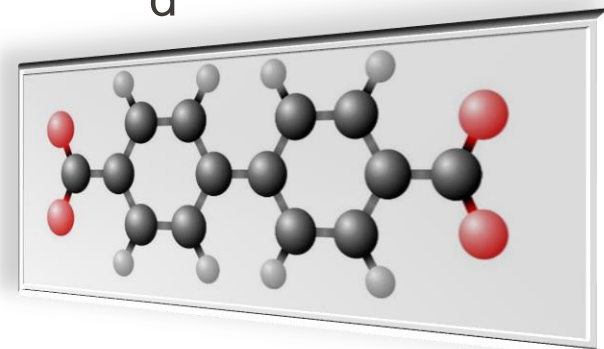
Protonated



Half-deprotonated



Deprotonated



Ramanova a luminiscenční spektroskopie v rámci CEITECu

LEIS – low energy ion scattering

Energie dopadajícího iontu E_0
ze zákona zachování energie a hybnosti je
energie odraženého iontu

$$E_F \equiv kE_0 = \left\{ \left[\cos \theta + \sqrt{(r^2 - \sin^2 \theta)} \right] / (1 + r) \right\}^2 E_0$$

$$r = m_2 / m_1$$

řešení této rovnice je jen pro

$$m_2 > m_1$$

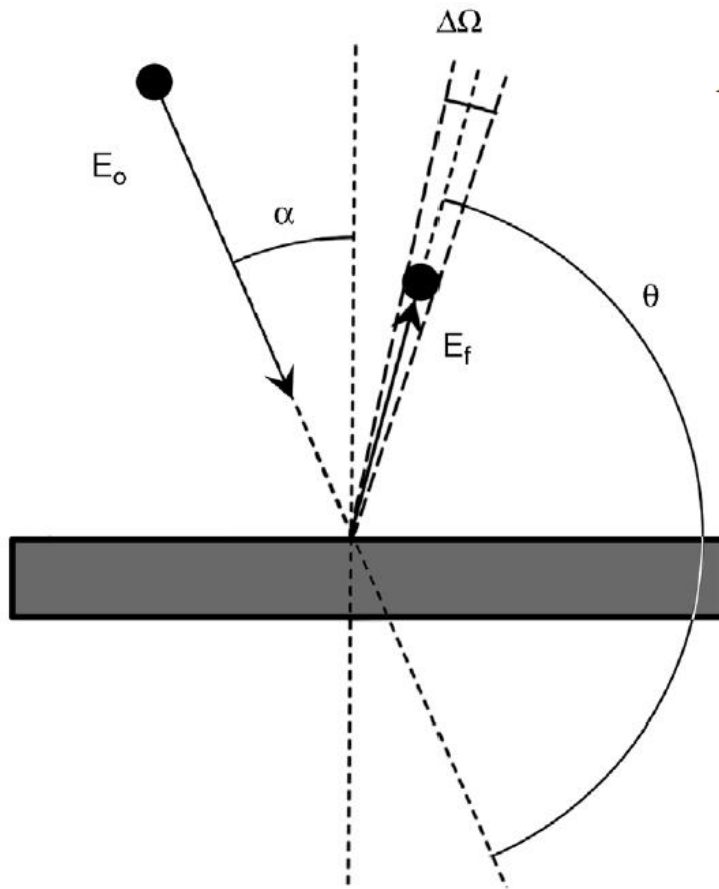


Figure 4. Diagram of the ion scattering process. The scattering angle θ , polar angle α , and acceptance angle $d\Omega$ are indicated, as well as the incident energy E_0 and scattered energy E_f .

LEIS – low energy ion scattering

- 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)

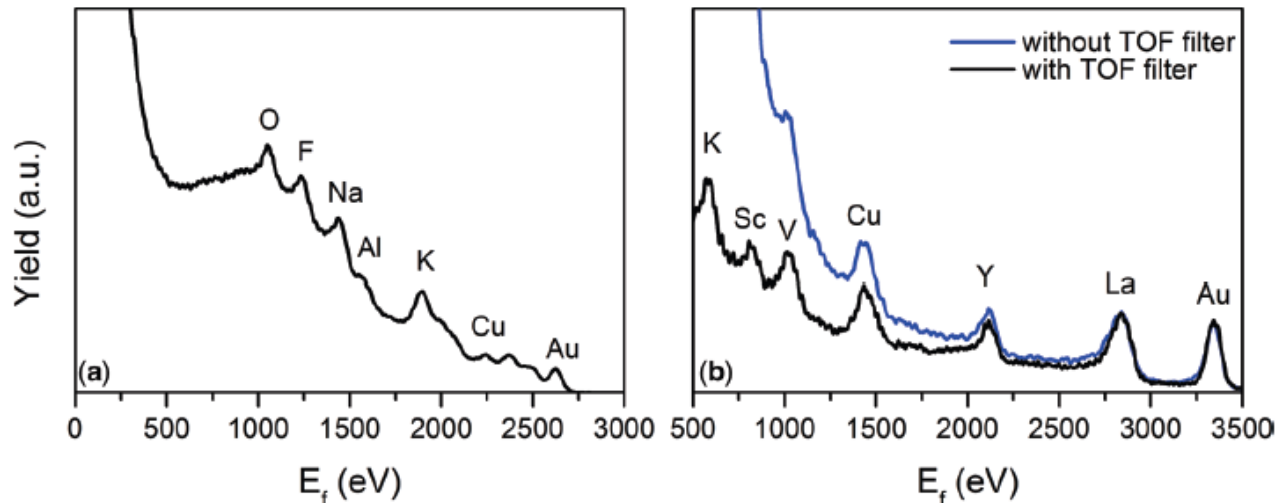


Figure 2. Energy spectra of (a) $3 \text{ keV } ^4\text{He}^+$ and (b) $5 \text{ keV } ^{20}\text{Ne}^+$ ions backscattered by a multicomponent sample. The scattering angle is 145° . The heavier Ne^+ ions give a better mass separation, but cannot detect the lighter elements. The rising background at 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.

LEIS – low energy ion scattering

- asymetrické ohony od linií určuj i hĺobkovy profil (do 10nm)

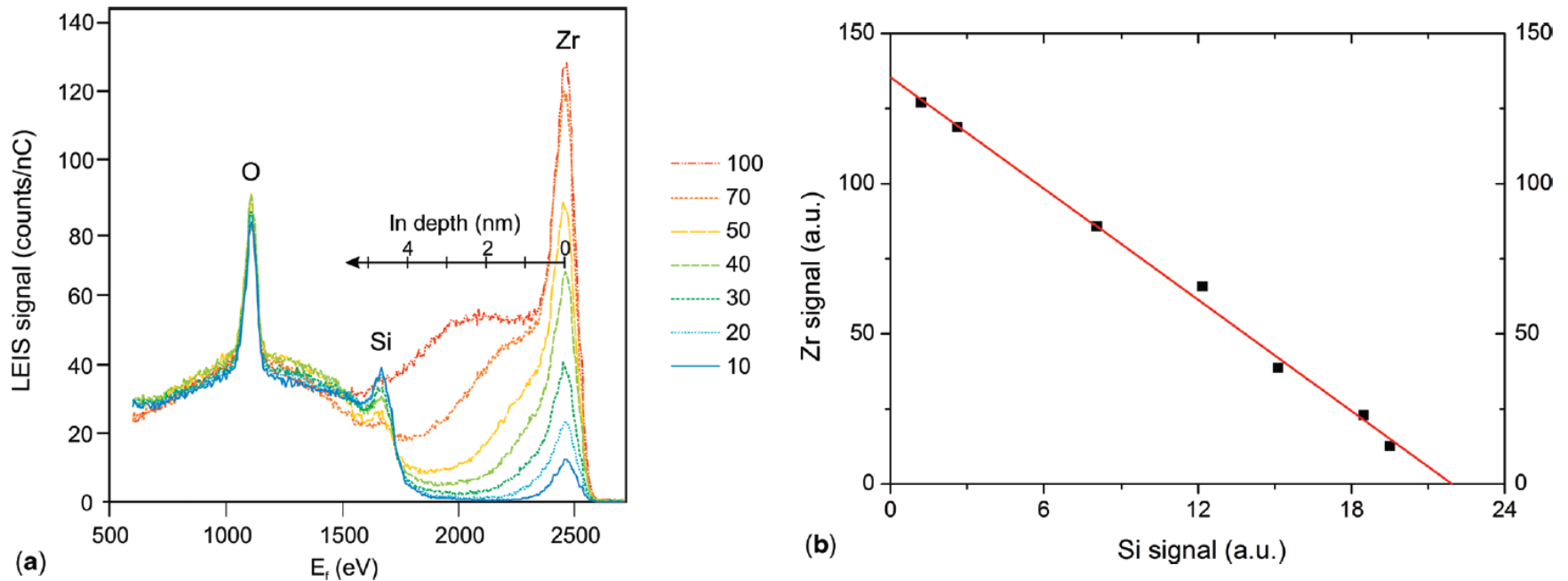


Figure 3. 3 keVHe⁺ analysis of ZrO₂ films grown by Atomic Layer Deposition (ALD) on a Si wafer (Puurunen et al., 2004). **(a)** In addition to the O and Zr surface peaks, an increasing tail is visible (2300–1700 eV) for the thicker layers. This is the depth profile of Zr. After 70 growth cycles, the 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.

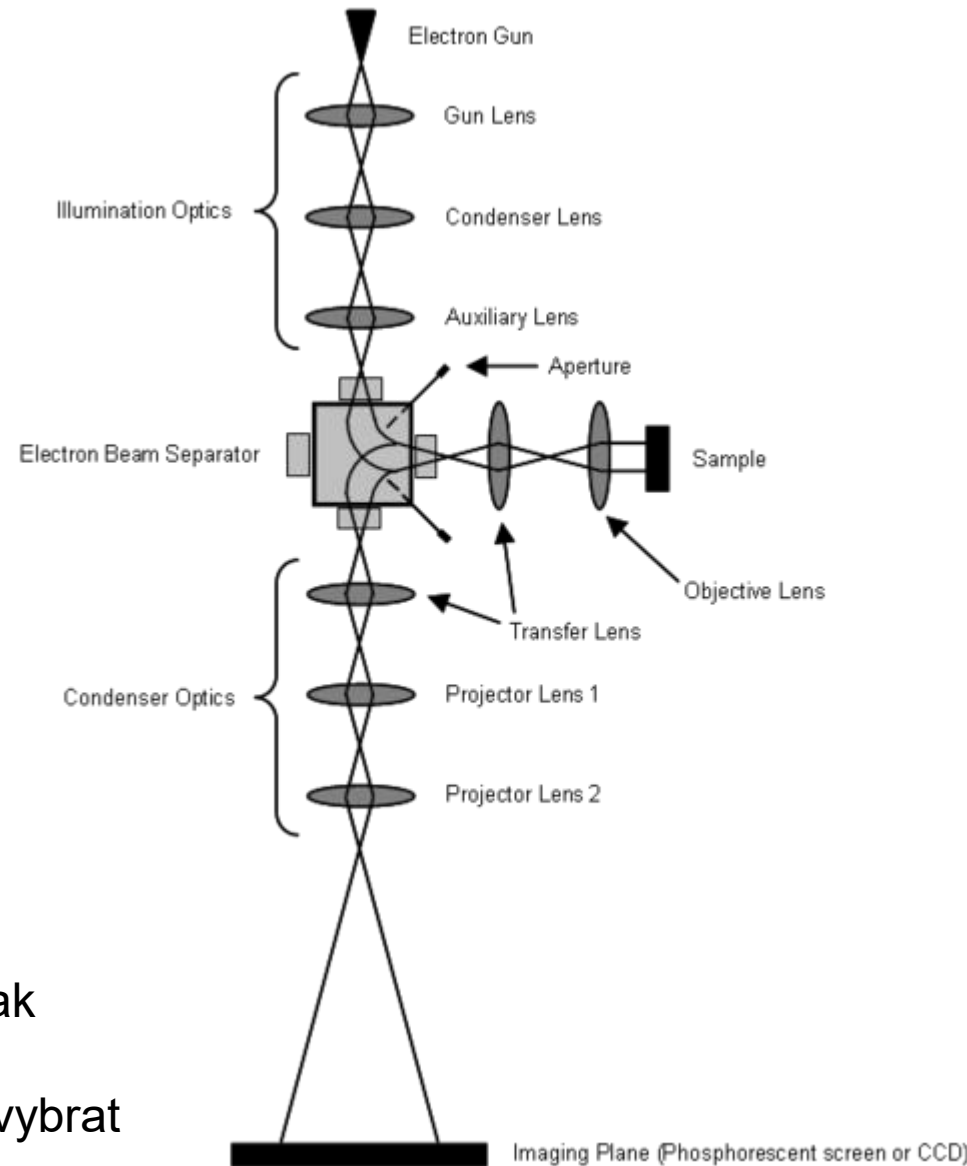
LEEM – Low energy electron microscopy

- studium struktury povrchů
- vysoce energiové elektrony (15-20 keV) jsou zpomaleny na 1-100 eV a fokusovány na vzorek
- nízká energii lze měnit a tím měnit hloubku průniku do vzorku v řádu horní atomové vrstvy
- elasticky odražené elektrony jsou urychleny, prochází děličem svazků a dopadají na plošný detektor

vlnová délka elektronu

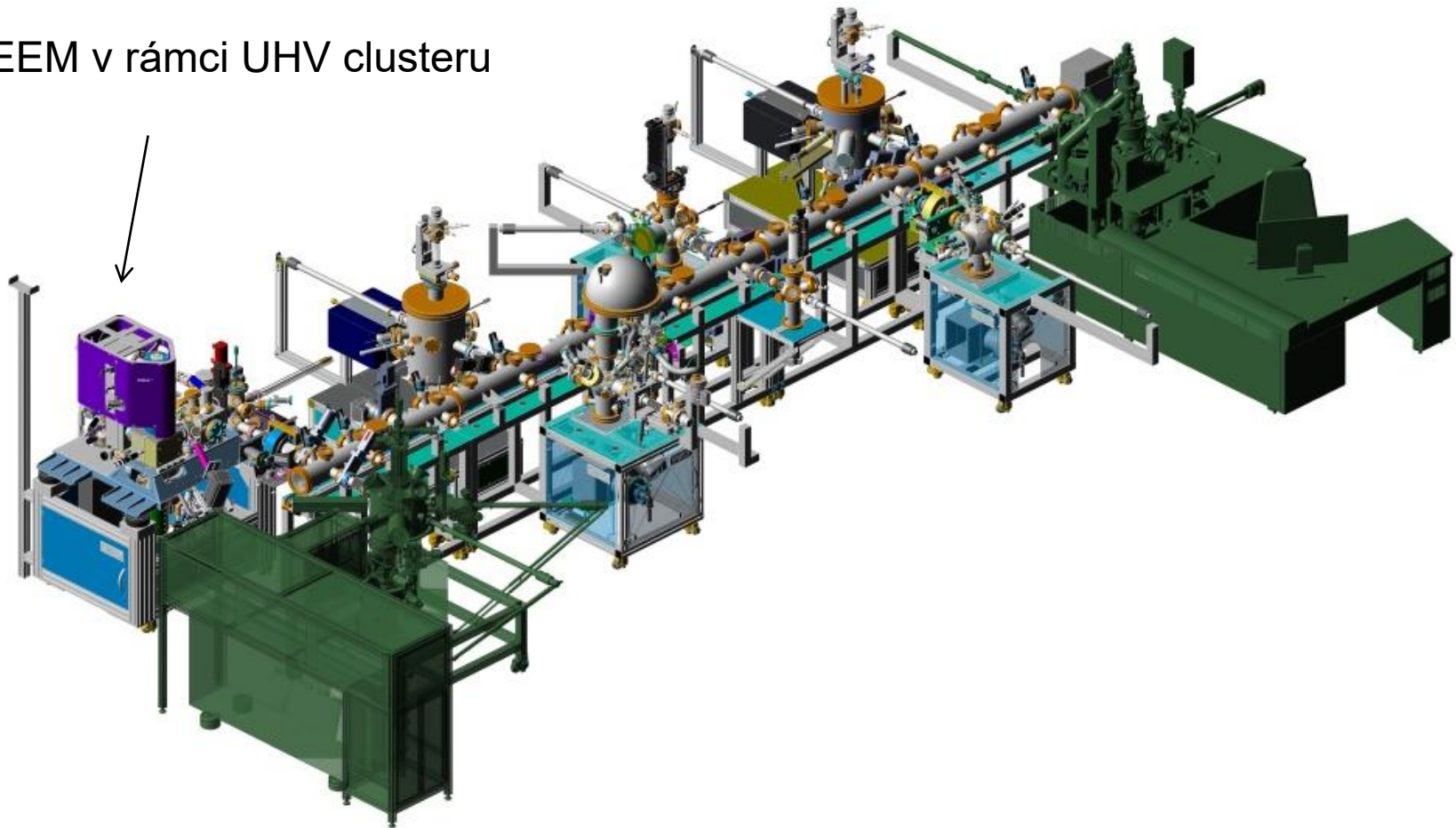
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}; \quad \lambda[\text{Å}] \approx \sqrt{\frac{150}{E[\text{eV}]}}$$

- LEEM umožňuje pozorovat jak difrakci, tak optické zobrazení povrchu
- Je možno tyto módy i kombinovat, např. vybrat si difrakční stopu a zobrazit z jaké části povrchu pochází



LEEM na ceitecu

LEEM v rámci UHV clusteru

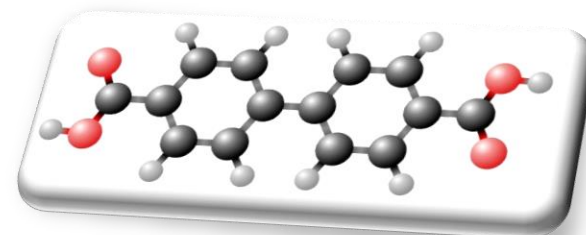


BDA on Ag(100), real space

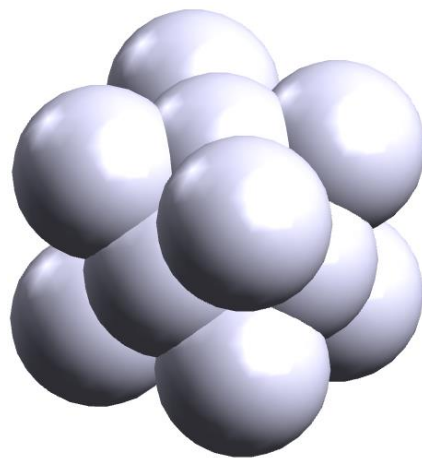
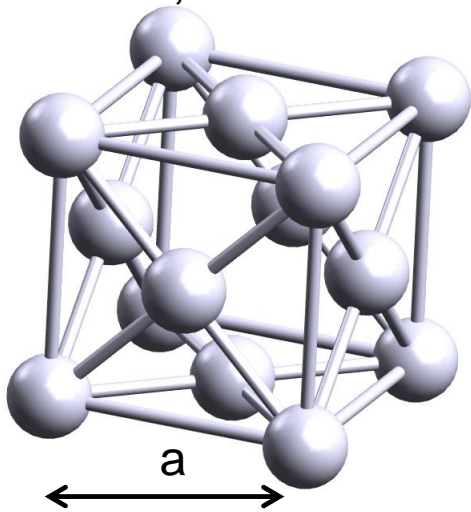
Prezentace P. Procházka, CEITEC VUT

Biphenyl Dicarboxylic Acid (BDA)

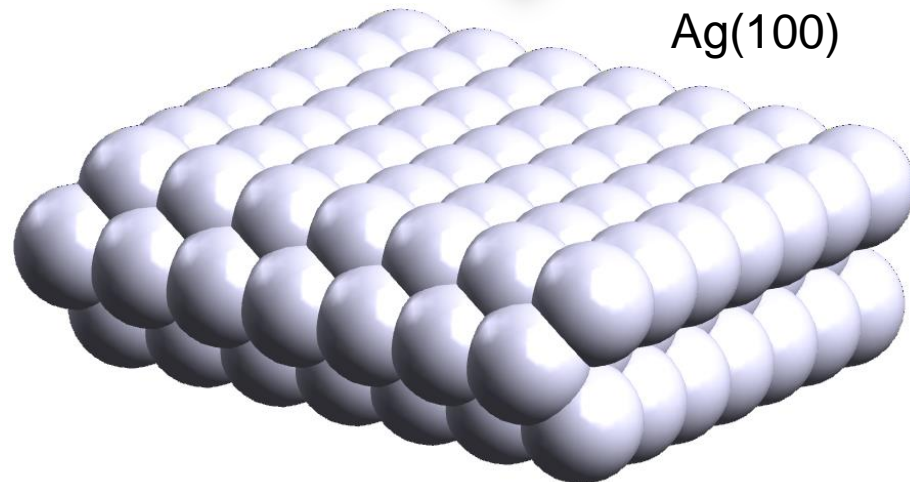
BDA



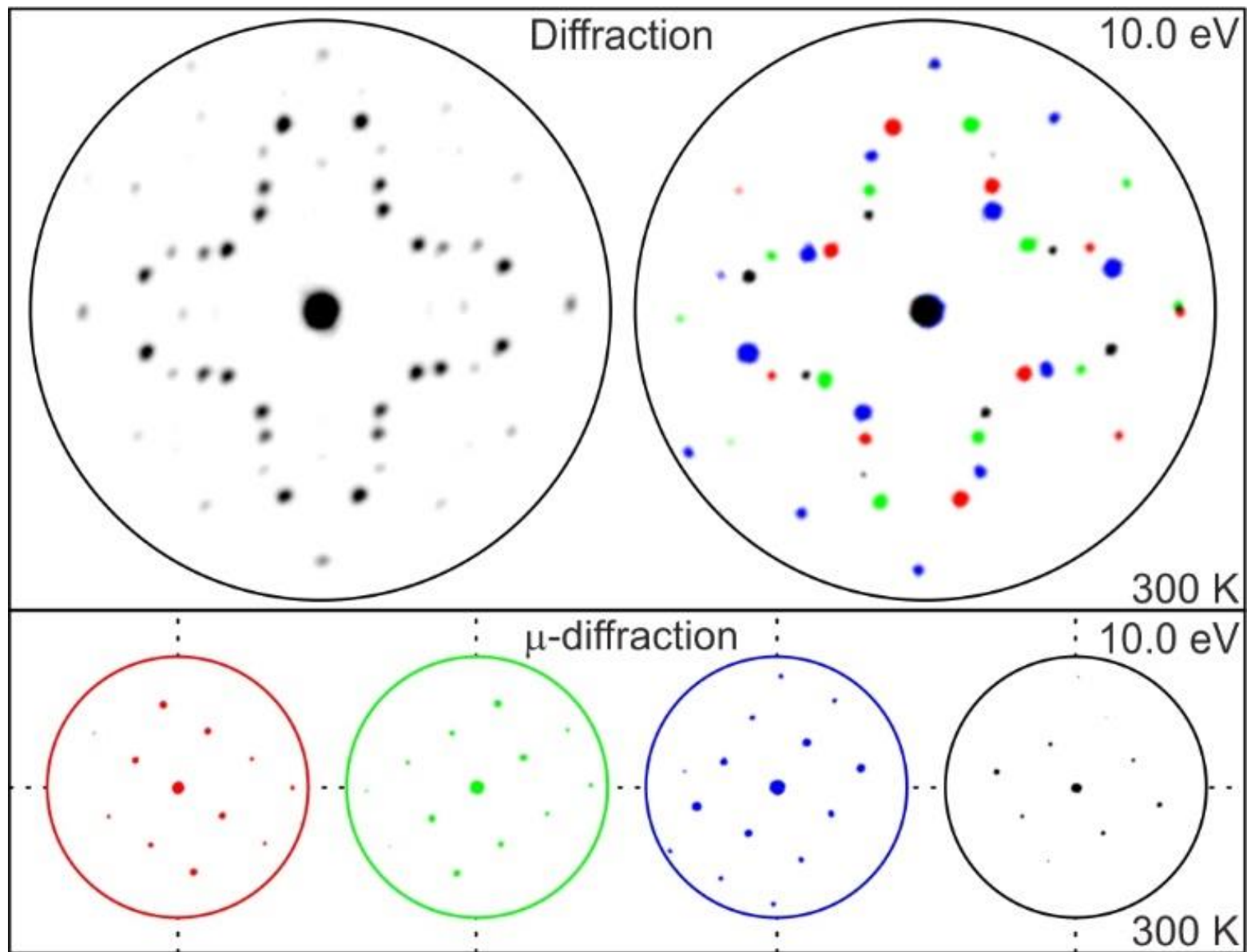
FCC, $a = 4.085 \text{ \AA}$



Ag(100)

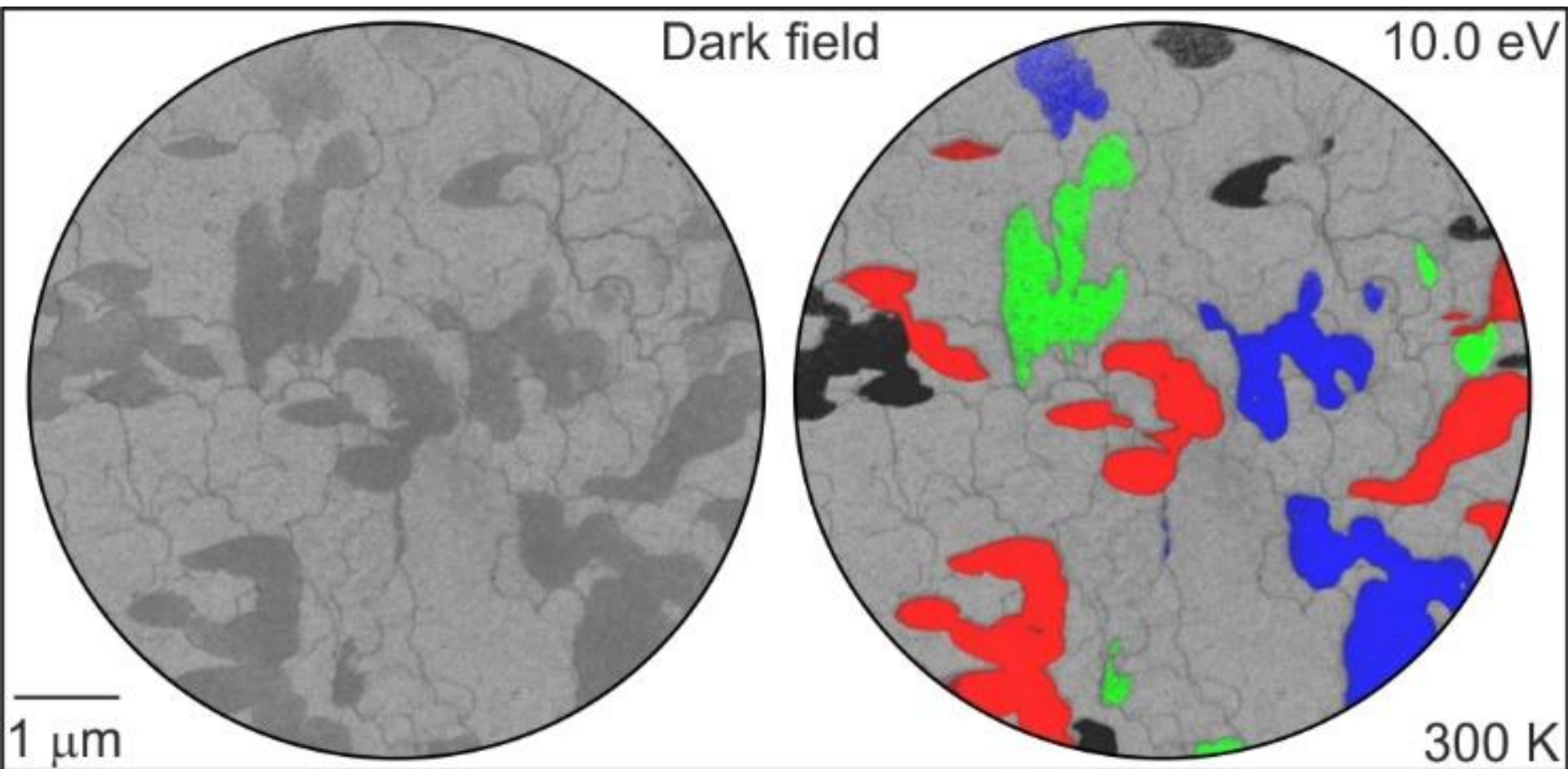


BDA on Ag(100), μ -diffraction



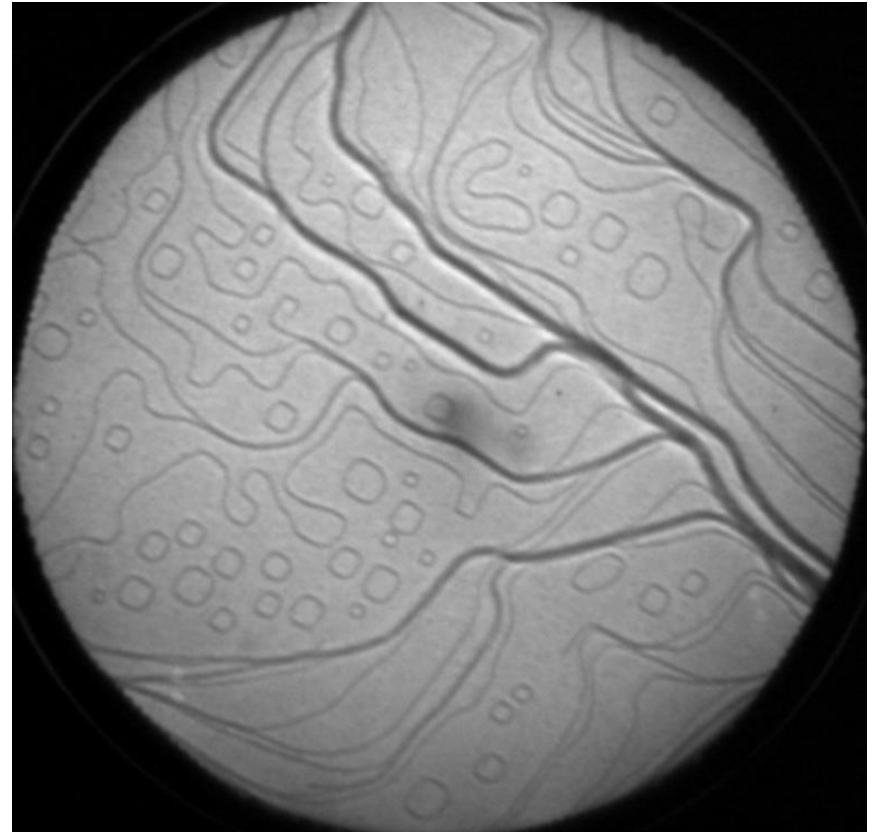
BDA on Ag(100), dark field

β -phase



LEEM – Low energy electron microscopy

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



LEEM – Low energy electron microscopy

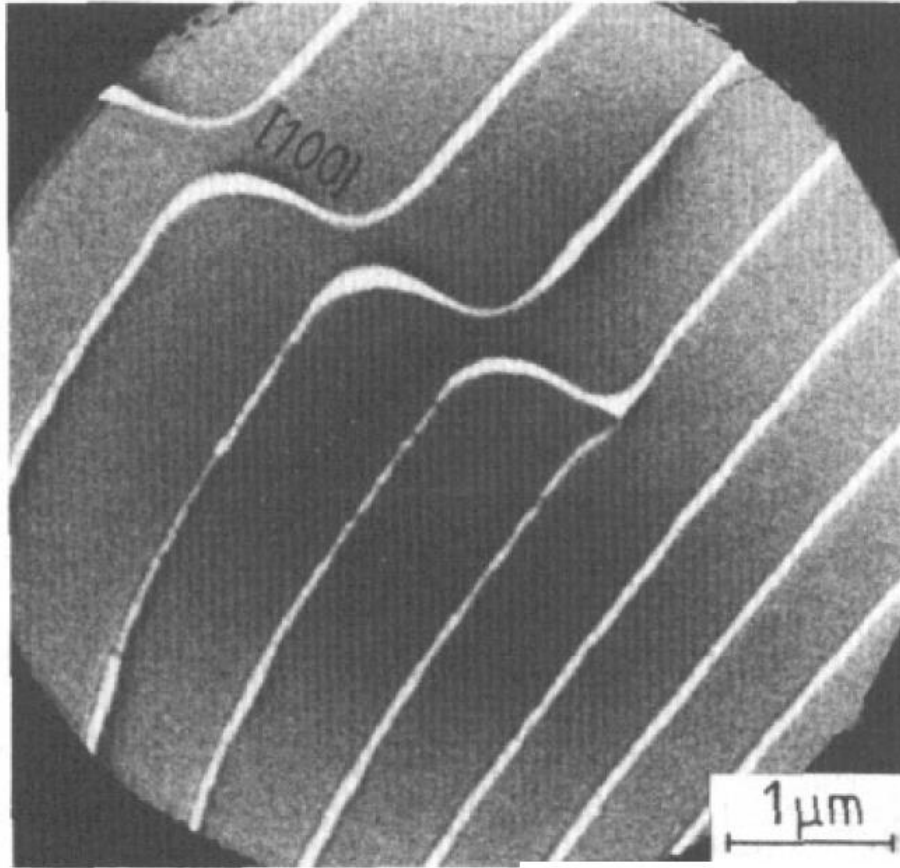


Figure 16. Partially annealed slip trace along [001] on a Mo(110) surface, ending at a screw dislocation. Cu decoration. $E=4$ eV.

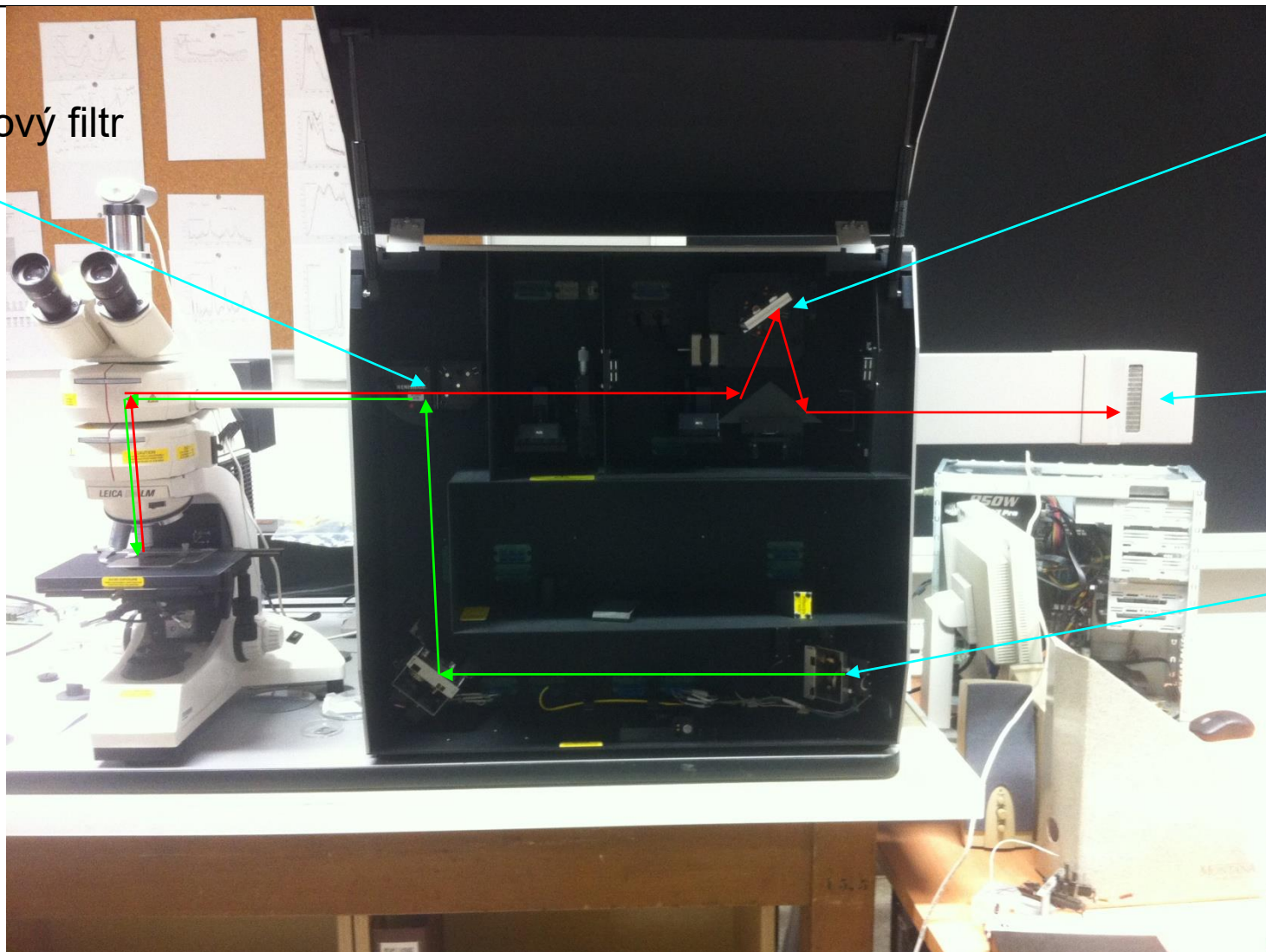
Ramanský spektrometr Renishaw na UFKL

Hranový filtr

difrakční
mřížka

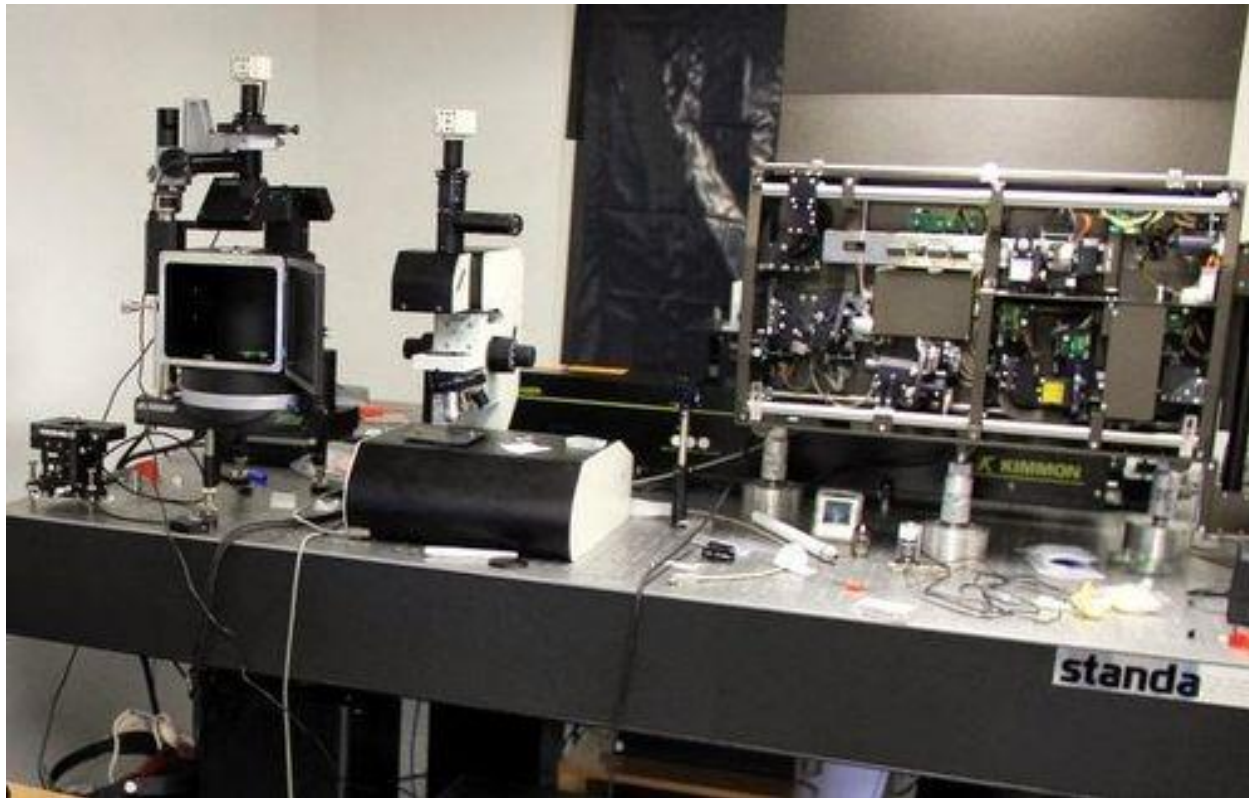
CCD
chlazené
Peltier. ef.

budící laser



- He-Ne laser - červený 632 nm
- zelený Ar laser (514 nm ?)
- Peltierem chlazené Si CCD

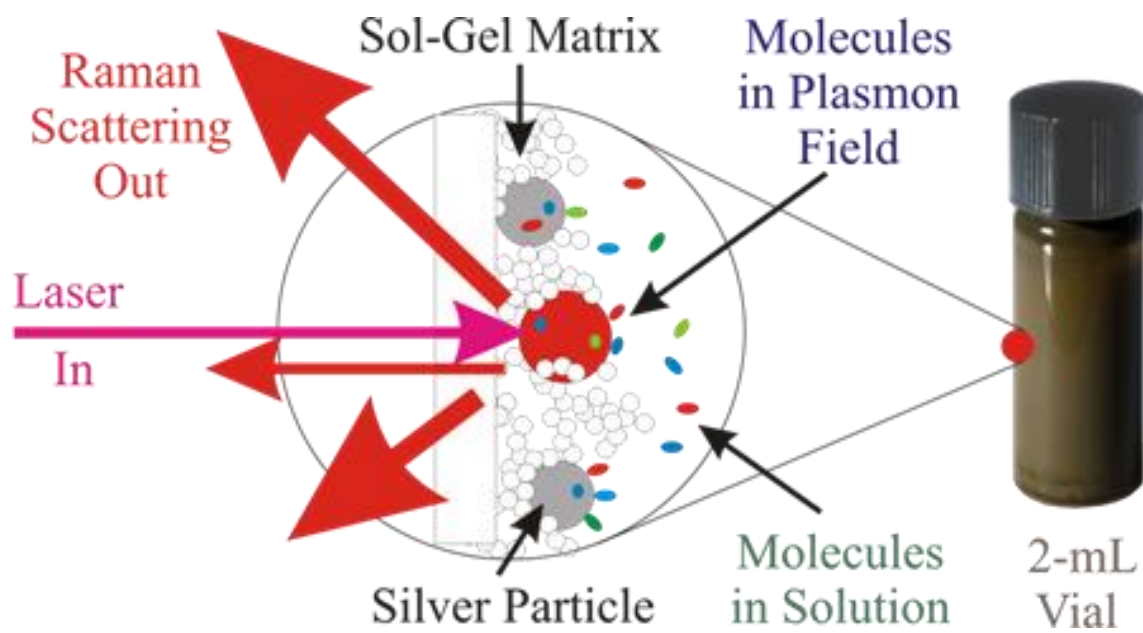
Ramanská a luminiscenční aparatura + AFM, CEITEC



- Ramanský spektrometr + AFM
- možnost pro hrotem zesílenou Ramanskou spektroskopii TERS
- vybavení:
 - Lasery:
 - CCD: Si, back illuminated (až do UV)
NIR linear array detector
- kryostat: tekutý dusík (77 K) , možnost chlazení tekutým He (4.2K)

SERS (surface enhanced Raman spectroscopy)

- Ramanský signál může být zesílen o mnoho řádů (až 10^7 i vyšší) když je detekovaný materiál v blízkosti strukturovaného kovového materiálu. Typicky se používá 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 -

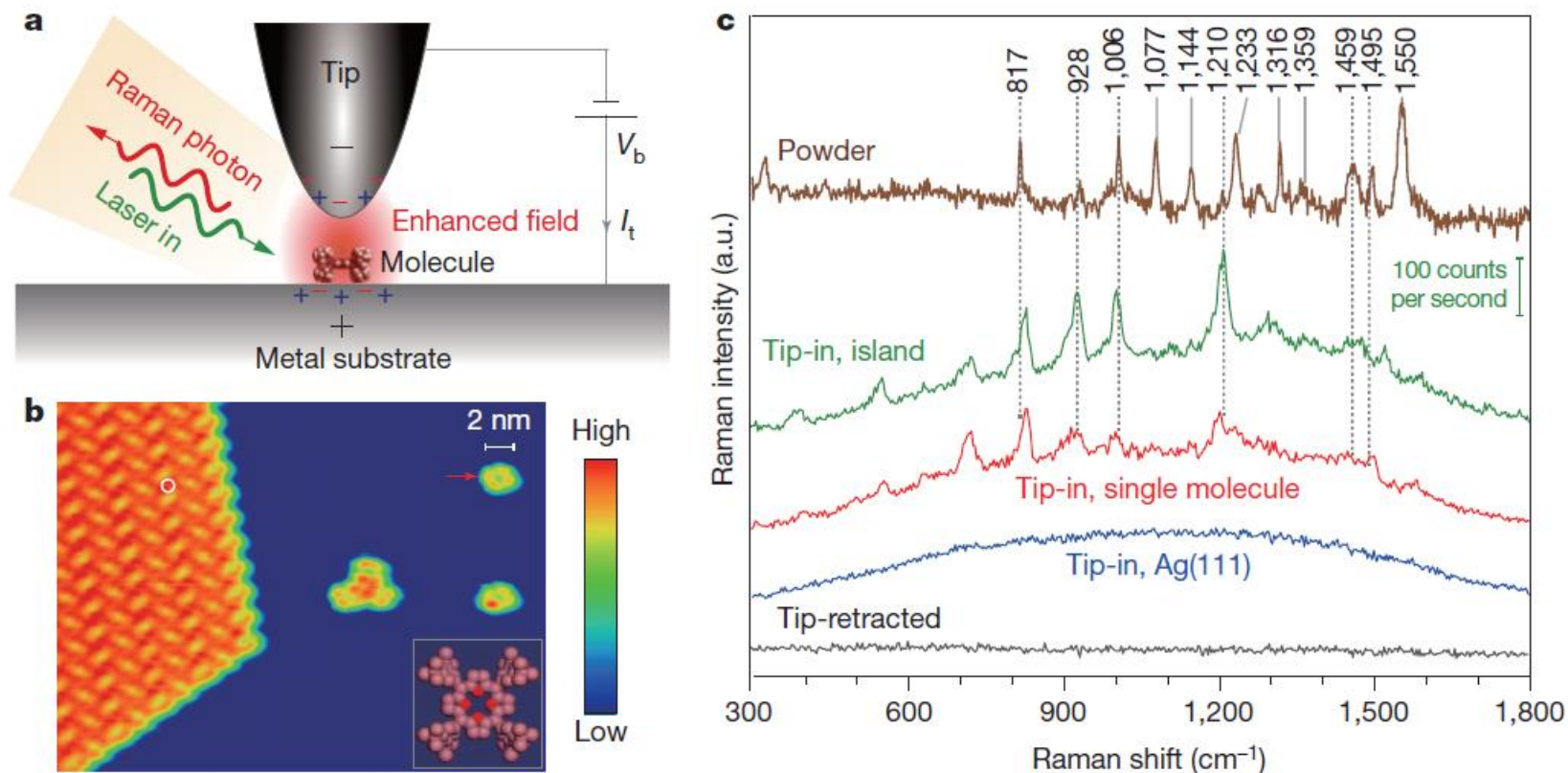


Figure 1 | Clean TERS spectra using well-defined tip and sample.
 a, Schematic tunnelling-controlled TERS in a confocal-type side-illumination configuration, in which V_b is the sample bias and I_t is the tunnelling current. b, STM topograph of sub-monolayered H_2TBPP molecules on $Ag(111)$ (1.5 V, 30 pA, $35 \text{ nm} \times 27 \text{ nm}$). The inset shows the chemical structure of H_2TBPP and the white circle indicates one representative site for TERS measurements on the molecular islands. c, TERS spectra for different conditions. The tip-in spectra were acquired at 120 mV, 0.5 nA and 3 s. The green spectrum is taken on top of

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_2TBPP molecules.

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

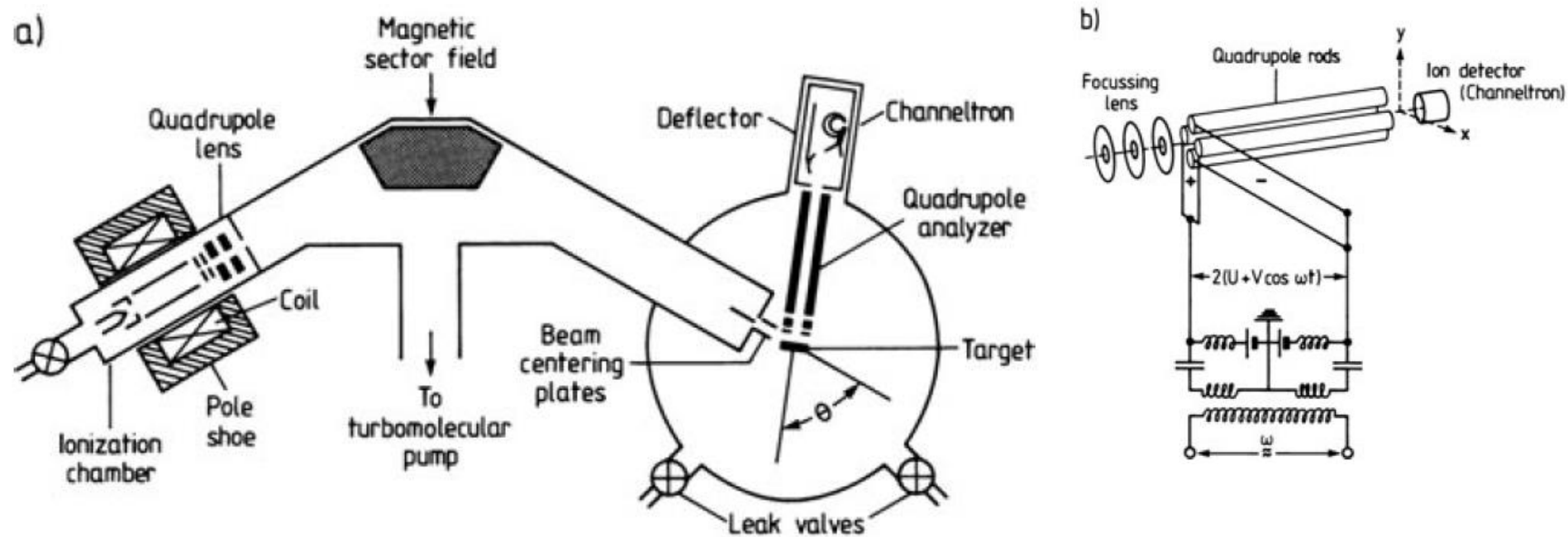
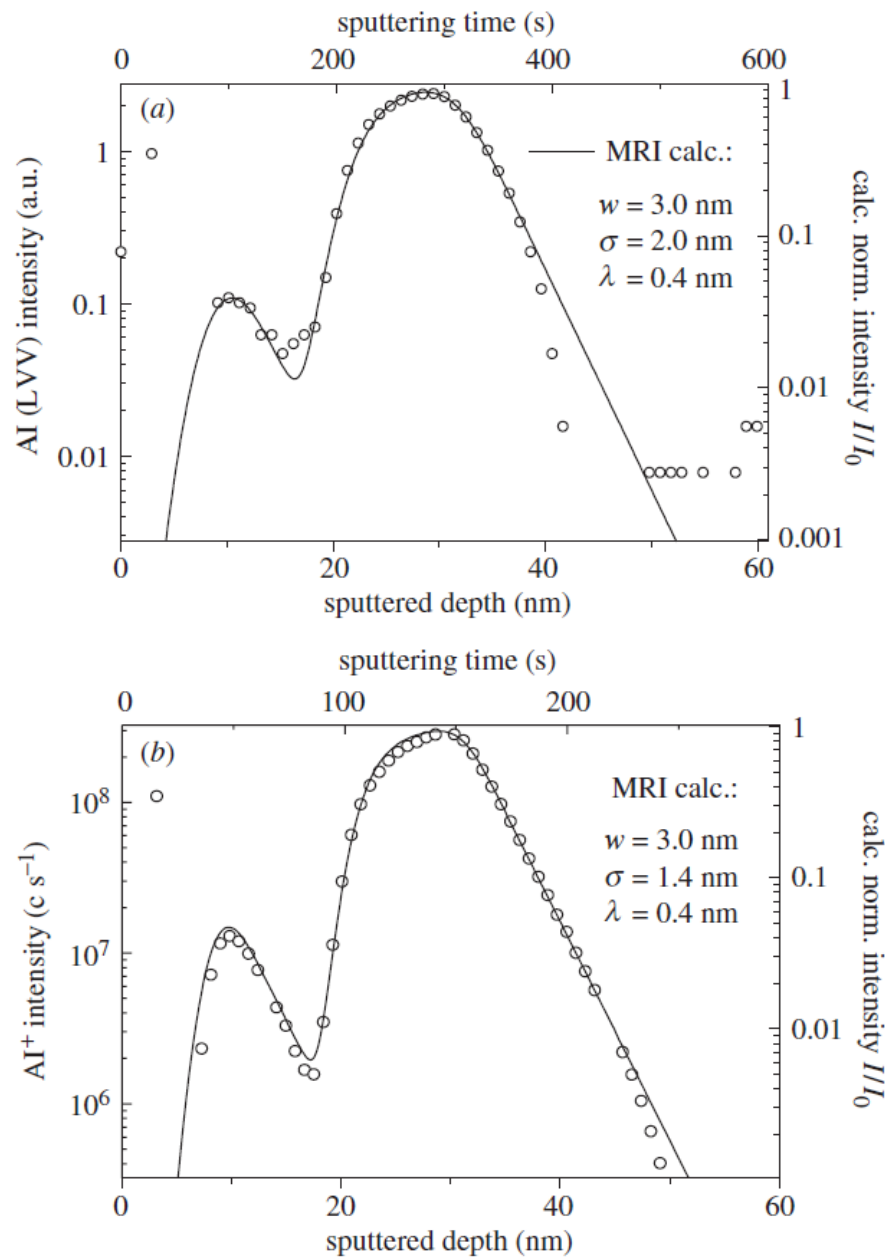


Fig. IV.1 a,b Schematic view of the experimental set-up for Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS). (a) General overview of the whole apparatus. The main components are: ion source consisting of ionization chamber and lens system, magnetic mass separator (sector field analyzer), sample contained in UHV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



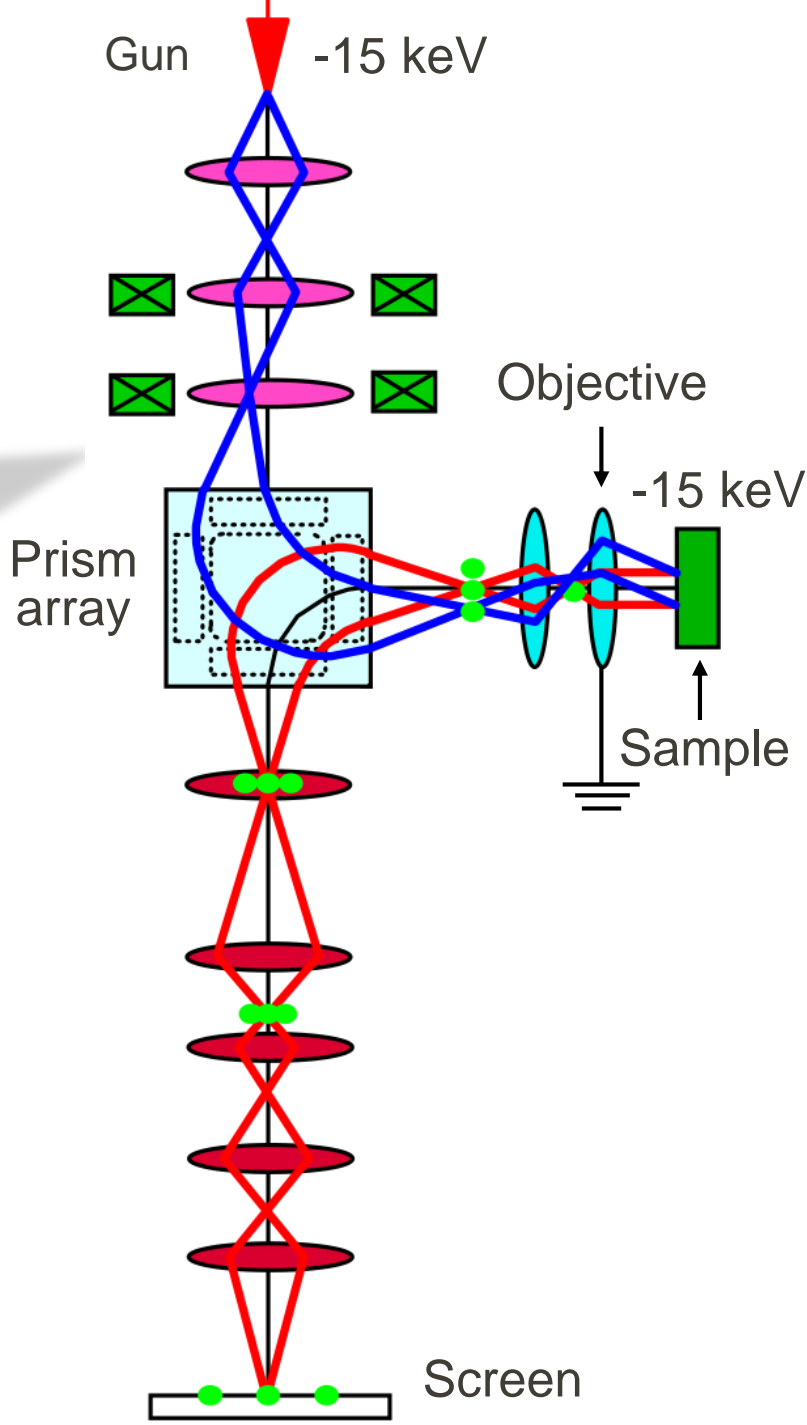
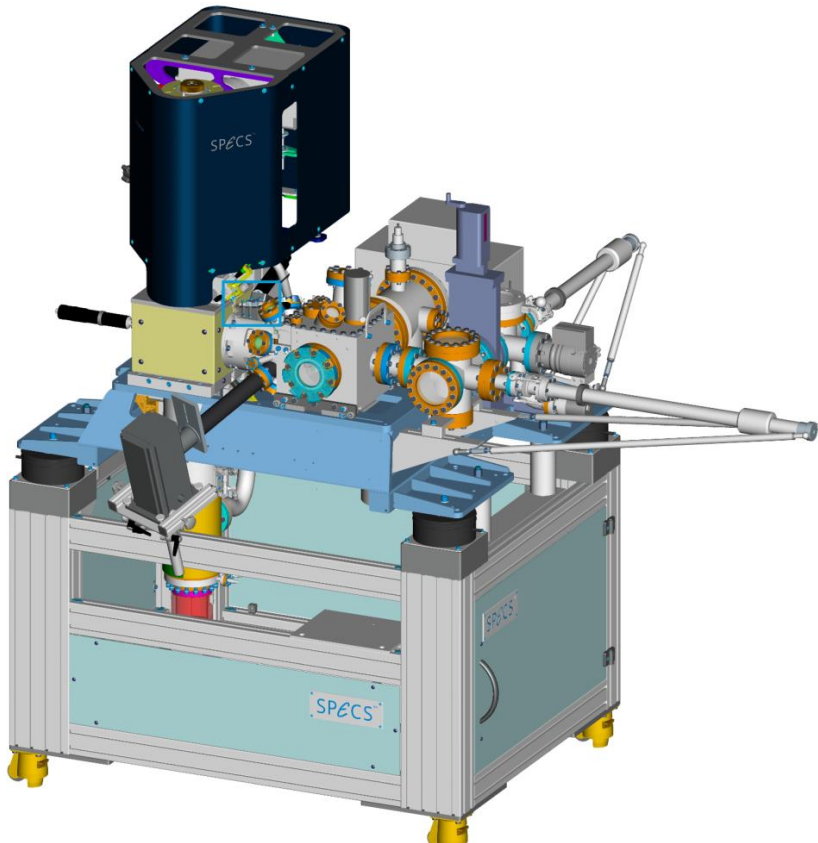
AES – Auger electron spectroscopy - analýza odprášeného povrchu

SIMS – analýza odprášeného materiálu

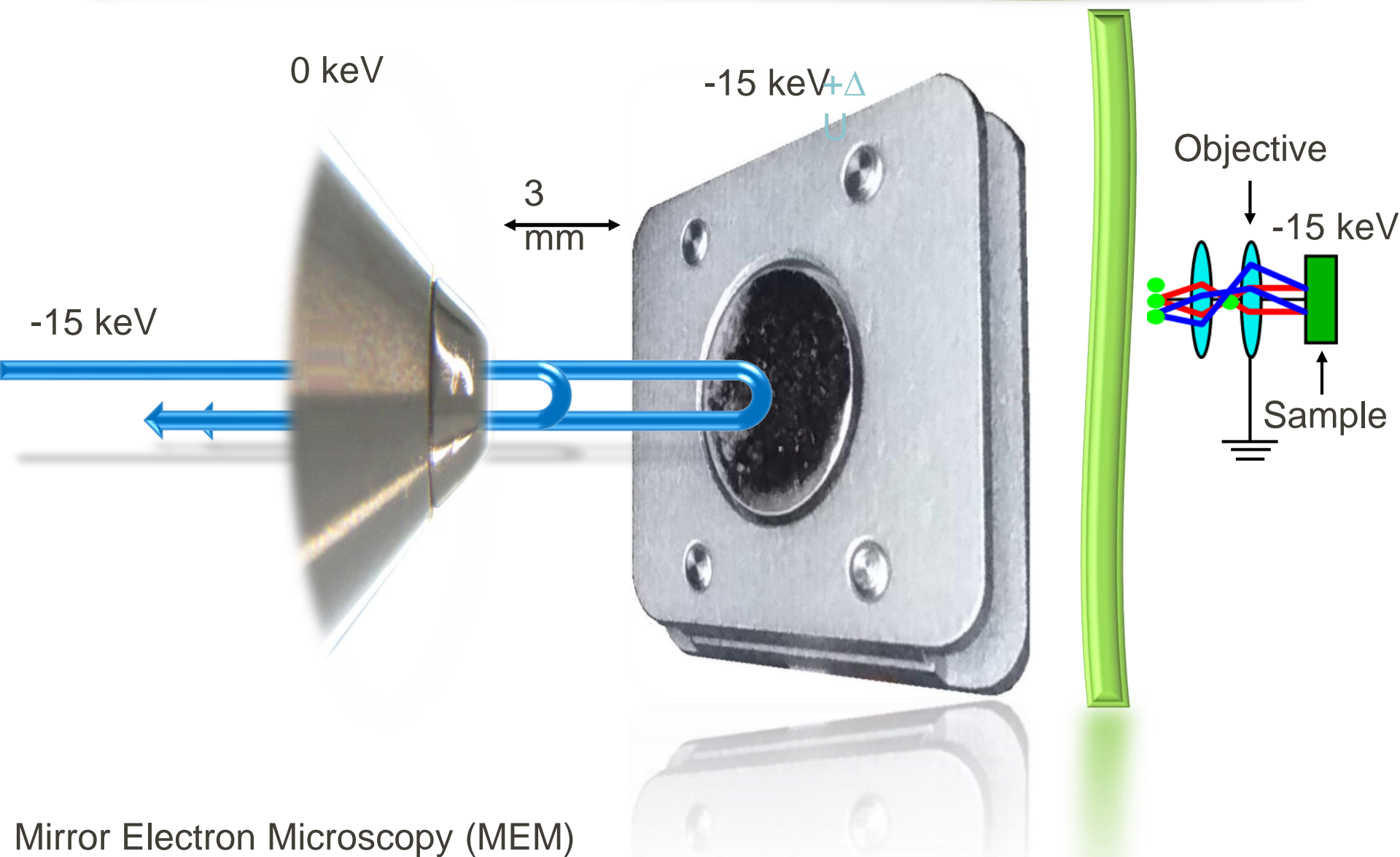
Figure 2. (a) AES (Al(LVV) intensity) and (b) SIMS (Al^+ intensity) depth profile of a double layer structure of AlAs (1 and 20 monolayers) in GaAs obtained with 3 keV Ar^+ ions at (a) 52° and (b) 58° incidence angles (open circles), and fitted by MRI calculation (solid line) with the parameters shown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

dodatky

Low Energy Electron Microscope FE-LEEM P90



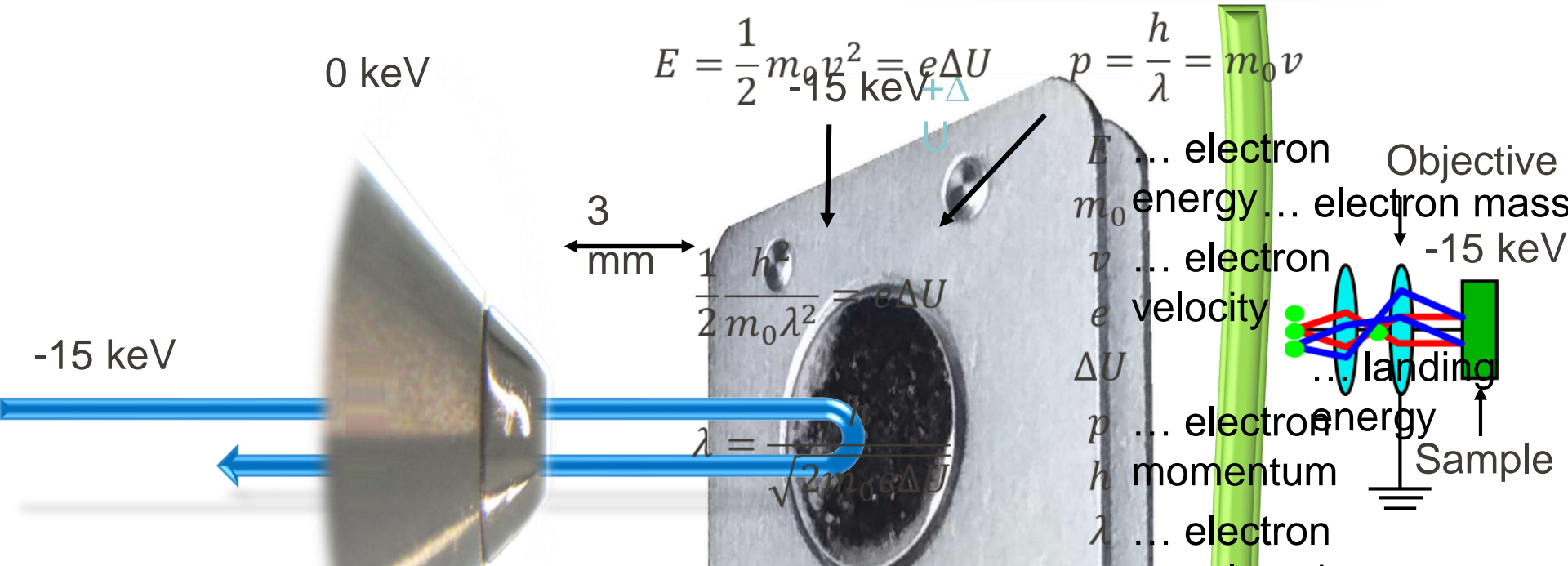
LEEM measurement



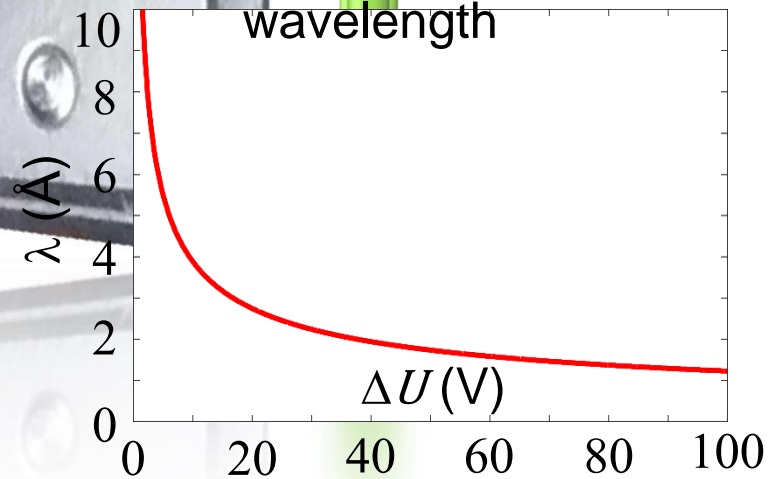
Mirror Electron Microscopy (MEM)

mode
Low Energy Electron Microscopy (LEEM), landing energy

LEEM measurement



ΔU (V)	λ (Å)
2	8.7
5	5.5
10	3.9
50	1.7



LEEM measurement

Landing energy (ΔV) in range 0-100 eV

Real space
Surface
projection

Reciprocal
space
Diffraction

E-beam spot: 10×15
 μm

Dark field
imaging

μ -
diffraction

Landing energy (ΔV)

