MŰEGYETEM 1782

Atomi méretű mágneses nanorészecskék vizsgálata első elvű számításokon alapuló spinmodellekkel

PhD tézisfüzet

Lászlóffy András

Témavezető: Szunyogh László

BME
2021

Előzmények

A nanotechnológiában a gyártási technikák gyors fejlődésének köszönhetően a nanoeszközök elemi építőkövei számos esetben elérték az atomi méretet. A tudósoknak és mérnököknek azonban szembe kell nézniük azzal, hogy ezen építőkövek működőképességét elronthatják a fluktuációk, ami nagy kihívást jelent a technológiai fejlődés ütemének fenntartásában. Például a kis ferromágneses részecskék szuperparamágneses viselkedése megszabja az adattárolás mérethatárát, mivel a részecske két stabil állapota közötti aktivációs energia (energiagát), E_a, arányos a részecske térfogatával. Ezen részecskék Néel-relaxációs (átlagos kapcsolási) ideje $\exp(-E_a/k_BT)$ szerint skálázódik, ahol k_B a Boltzmann-állandó és T a hőmérséklet, ami a nanorészecskék méretének csökkenésével nagyon alacsony blokkolási hőmérséklethez vezet. Ez a probléma áthidalható a vékonyrétegekben fellelhető nagy merőleges mágneses anizotrópia kihasználásával.

A mágneses-szupravezető heteroszerkezetek az elmúlt évtizedben a kísérleti és elméleti kutatások középpontjába kerültek a kvantum-számítástechnikában történő lehetséges alkalmazásai miatt. Mágneses szennyezők jelenlétének hatására a szupravezetőben úgynevezett Yu–Shiba–Rusinov-állapotok (YSR-állapotok) jöhetnek létre a mágneses momentum és a Cooper-párok közötti csatolás következményeként, melyeket számos rendszerben meg tudtak mérni (lásd pl. [III]). Atomi láncokban ezek a YSR-állapotok sávokká alakulnak, ami Majorana-élállapotok megjelenéséhez vezethet [1]. Topológiai tulajdonságaik miatt a Majorana-fermionok kevésbé érzékenyek a fluktuációkra, ezért ígéretes jelöltek kvantumbitek megvalósítására. Beck és mtsi. [III] egy nemrégiben megjelent cikkében Mn adatomot és Mn dimereket vizsgáltak szupravezető Nb(110)-n, és a kísérleti eredményeket sűrűségfunkcionál-elméleti számításokon alapuló paraméterekkel végzett szoros kötésű modellszámításokkal támasztották alá. Kimutatták, hogy az YSR-állapotok nemcsak ferromágneses, hanem antiferromágneses dimerekben is hibridizálódnak a spin-pálya csatolás következtében. Látható, hogy a mágneses konfiguráció meghatározása döntő fontosságú az YSR-állapotok felhasadásának magyarázatához.

Elméleti szempontból a beágyazott atomfürt technika a Korringa–Kohn–Rostoker Green-függvényes (KKR-GF) formalizmussal kombinálva rendkívül hasznosnak bizonyult kis nanorészecskék tanulmányozására [2]. Ez a technika lehetővé tette a mágneses nanorészecskék széles skálájának vizsgálatát, különös tekintettel az adatomok és kis atomfürtök mágneses anizotrópiájára [V], az egyatomos láncok dőlt alapállapotára, a kvantumkorallok mágnesességére, a mágneses kölcsönhatásokra és a nanoklaszterek királis mágneses mintázataira [I].

A klasszikus spinmodelleket gyakran használják az alapállapoti mágneses konfiguráció meghatározására és a mágneses nanoszerkezet véges hőmérsékletű mágnesességének tanulmányozására. A szimulációk pontosságának növelése érdekében a spin-Hamilton-függvény paraméterei első elvekből is kiszámíthatóak. A relativisztikus nyomatékmódszer (relati-

vistic torque method, RTM) [3] lehetővé teszi egy kiterjesztett Hamilton-függvény generálását, amely a kicserélődési (izotrop) kölcsönhatáson kívül tartalmazza a Dzyaloshinskii–Moriya kölcsönhatást (Dzyaloshinskii–Moriya interaction, DMI), valamint a mágneses anizotrópia atomi felbontását is, amelyek nem kollineáris alapállapotú spinkonfigurációkat idézhetnek elő.

Egy másik széles körben használt módszer a mágneses kölcsönhatások első elvek alapján történő kiszámítására a spin-klaszter kifejtés (spin-cluster expansion, SCE) technika, amely a relativisztikus rendezetlen lokális momentumok (RDLM) módszerével kombinálható [4]. A módszer nagy előnye, hogy szisztematikus (irreducibilis) többspin kölcsönhatásokat biztosít, és a spinmodell paraméterei egyedileg, tetszőlegesen rendezett referenciaállapotok feltételezése nélkül kaphatóak meg. Ily módon a kicserélődési kölcsönhatás- és anizotrópiamátrixok helyes szimmetriája biztosított, ahogyan azt az adott rácshely szimmetriája előírja.

A spinmodellben csak a kétspin kölcsönhatások figyelembevétele nem elegendő a mágneses rend minden típusának leírásához. Különböző ultravékony rendszerekben demonstrálták, hogy az izotrop négyspin kölcsönhatások stabilizálhatják a fel-fel-le-le állapotokat, a kúp alakú spinspirálokat illetve a nanoskyrmion rácsokat. A magasabb rendű tagokat sikeresen illesztették be a Hamilton-függvénybe és alkalmazták mágneses atomfürtök esetében. Brinker és mtsi. [5] szisztematikus módszert dolgoztak ki az összes, legfeljebb negyedrendű spinkölcsönhatás nyomon követésére a spin-klaszter kifejtés kiterjesztésére támaszkodva a teljes potenciálú Korringa–Kohn–Rostoker Green-függvényes módszer keretén belül, melyben figyelembe vették a spin-pálya csatolást is. Néhány újabb munka azonban megalapozatlan értelmezéseket adott első elvű számításaiknak: időtükrözési szimmetriával össze nem egyeztethető királis háromspin kölcsönhatásokkal, vagy nagyon nagy Dzyaloshinskii–Moriya kölcsönhatással [6, 7], amely erősen függ a mágneses konfigurációtól, és nem a spin-pálya csatoláson alapul.

A kutatás célkitűzései és összefoglalása

A PhD kutatásom fémfelületekre helyezett kis mágneses nanoklaszterek vizsgálatához kapcsolódott. A munka fő motivációját a nanomágnes-szupravezető rendszerekkel kapcsolatos, korábban említett kísérleti vizsgálatok és a magasabb rendű spin-spin kölcsönhatásokra vonatkozó legújabb eredmények adják. Kutatásom elsődleges célja az volt, hogy megfelelő spinmodellek alapján feltárjam ezen rendszerek mágneses alapállapotának eredetét. Kutatásom további célja volt a spinmodell paraméterek származtatására használt különböző módszerek összehasonlítása, valamint a magasabb rendű spinkölcsönhatások hatásának vizsgálata.

Elméleti vizsgálataim többnyire a tenzoriális spin-spin kölcsönhatások levezetésére támaszkodnak az RTM és az SCE segítségével. Emellett kidolgoztam egy Green-függvényes

perturbációs módszert (PM), amely alkalmas magasabb rendű kölcsönhatások kiszámítására. A PM-hez kapcsolódóan átfogó áttekintést adtam az izotrop, többspin modellparaméterekről, és bevezettem egy több rácshelyes többspin Hamilton-függvényt, amely praktikusan használható az alkalmazásokban. Továbbá kitértem arra, hogy a négyspin kölcsönhatások hogyan lépnek be a nyomatékmódszerrel számított lokális két rácshelyes kölcsönhatásokba, és explicit kifejezéseket adtam a nem-kollineáris spinszerkezetekre levezetett, konfigurációfüggő spinmodell-paraméterekre [6, 7].

A dolgozat háromféle mágneses nanoszerkezet elméleti vizsgálatát tartalmazza. Elsőként Re(0001) felületén lévő egyatomos Fe láncok mágneses tulajdonságait vizsgáltam, melyre vonatkozóan kísérleti eredmények az [1]-es hivatkozásban találhatóak. Megállapítottam, hogy a 15 atom hosszúságú láncnak spinspirál alapállapota van, és a mágnesezettségnek síkbeli és síkra merőleges komponensei is vannak, összhangban a kísérletekkel. Arra a következtetésre jutottam, hogy a királis négyspin kölcsönhatások figyelembe vétele szükséges a spinmodell és a közvetlen *ab initio* számítások eredményei közötti ellentmondás feloldásához. Ezután Nb(110)-re helyezett Mn és Fe atomfürtöket (adatomokat, dimereket és láncokat) vizsgáltam. Analitikus számításokat végeztem a dimerek alapállapoti spinkonfigurációjára. A dimerek és a láncok esetében validáltam a számított izotrop Heisenberg kölcsönhatásokat a ferromágneses és antiferromágneses konfigurációk közötti sávenergia-különbségekkel. Utolsó témaként az Au(111) felületen lévő Mn és Cr atomokból álló egyenlő oldalú trimerekkel foglalkoztam, amelyekre a perturbációs módszert alkalmaztam a két- és négyspin kölcsönhatások meghatározására. Összehasonlítottam a nyomatékmódszeren, a spin-klaszter kifejtésen és a perturbációs módszeren alapuló spinmodellek pontosságát egy statisztikai módszerrel. Emellett a konfigurációs térben egy folytonos útvonal mentén numerikusan kiértékeltem az energia két-spin megváltozásait és a konfigurációfüggő két-spin kölcsönhatásokat. Megmutattam, hogy ezen paraméterek erős konfigurációfüggése kizárólag az izotrop négyspin kölcsönhatásokból adódik.

Új tudományos eredmények

A disszertációmban szereplő új tudományos eredményeket az alábbi tézispontokban foglalom össze:

1. Re(0001) felületén véges, szorosan elhelyezett Fe láncok mágneses tulajdonságait vizsgáltam egy klasszikus spinmodell segítségével, ahol a paramétereket a relativisztikus nyomatékmódszerrel határoztam meg. Az energia minimalizálásából antiferromágneses alapállapotot találtam az 5 atom hosszúságú láncra, míg a 10 és 15 atom hosszúságú láncok esetében spinspirálok kialakulására következtettem. Az izotrop kölcsönhatások Fourier-transzformációja alapján demonstráltam, hogy a spinspirál kialakulása a láncokban lévő izotrop csatolások frusztrációjának következménye. A

spinspirálok kiralitását a Fe atomok közötti Dzyaloshinskii–Moriya (DM) kölcsönhatások alapján határoztam meg. Ezenfelül a spinspirálok a felület síkjához képest ferdének adódtak a DM kölcsönhatások és a mágneses anizotrópia miatt, amint azt egy egyszerűsített spinmodell segítségével megmutattam. Az eredményeket a [I]-es cikkben publikáltuk.

2. A spinmodell eredményeinek érvényességének tesztelésére kiszámítottam a Re(0001)-en lévő 15 atom hosszú Fe-láncra a homogén spinspirálok *ab initio* sávenergiáját a hullámszám és a dőlésszög függvényében. Míg a legalacsonyabb energiájú homogén spinspirál hullámszáma jó egyezésben volt a spinmodell-szimulációkból kapott hullámszámmal, kiderült, hogy a két spinspirál állapot ellentétes kiralitású, ami a DM-vektorok síkra merőleges komponensével függ össze. Ennek az ellentmondásnak a feloldására egy rotációs sémát dolgoztam ki a DM-vektorok kiértékelésére a spinkonfigurációs tér egy lényegesen nagyobb régiójának feltérképezésével, mint a nyomatékmódszer esetében. Kiderült ugyanis, hogy ezen DM-vektorok z-komponensének előjele a sávenergia-számításokból kapott spinspirál kiralitásával összhangban van. A DM-vektorok eltérő eredményeit a megjelenő negyedrendű királis kölcsönhatások hatásával magyaráztam. Az eredményeket a [I]-es cikkben publikáltuk.

3. Kiszámítottam a Nb(110) felületen lévő Mn és Fe atomok és atomfürtök elektromos és mágneses tulajdonságait. Klasszikus spinmodell segítségével, melynek paramétereit a spin-klaszter kifejtés segítségével számítottam ki, meghatároztam a Mn és Fe dimerek, valamint a különböző kristálytani irányok mentén elhelyezkedő egyatomos láncok alapállapotát. Kiderült, hogy a dimerek közel kollineáris, ferromágneses vagy antiferromágneses konfigurációjúak, nagyon kis dőlésszöggel. Analitikus közelítéseket dolgoztam ki ezen dőlésszögek kiszámítására, és jó egyezést értem el a numerikus szimulációkkal. A rendelkezésre álló kísérletekkel összhangban megmutattam, hogy az erős elsőszomszéd izotrop kölcsönhatások a láncok alapállapotában közel kollineáris spinkonfigurációkhoz vezetnek, kivéve az $[1\bar{1}0]$ irányú Fe láncokat, amelyek az izotrop csatolások frusztrációja miatt spinspirál alapállapottal rendelkeznek. Az eredményeket a [II] és [III]-mas cikkekben publikáltuk.

4. A Nb(110)-on három különböző kristálytani irány mentén az elsőszomszéd Mn és Fe dimerekre elemeztem a számított izotrop csatolásokat a szimmetriához illeszkedő pályákra vetített lokális állapotsűrűségek és a hozzájuk tartozó sávenergia-különbségek szerint. Demonstráltam, hogy a ferromágneses (FM) és az antiferromágneses (AFM) konfigurációk közötti sávenergia-különbség szinte tökéletesen illeszkedik a spin-klaszter kifejtéssel számított izotrop csatoláshoz. Továbbá a sávenergia kanonikus pályák szerinti szétválasztása és az izotrop csatolás pályák szerinti felbontása is megfelelően jó kvalitatív egyezést mutatnak. Megmutattam, hogy az

elsőszomszéd izotrop csatolások a Fe láncok esetén érzékenyebbek a koordinációs számra, mint a Mn láncok esetén, ami az FM és az alternáló AFM konfigurációk közötti sávenergia-különbségből érthető meg. Az eredményeket a [II]-es cikkben publikáltuk.

5. Kidolgoztam egy nemrelativisztikus perturbációs technikát izotrop két- és négyspin kölcsönhatások meghatározására a Korringa–Kohn–Rostoker (KKR) Green-függvényes formalizmus keretein belül, és ezt implementáltam a beágyazott atomfürt KKR kódba. Az új módszert Au(111) felületre helyezett egyenlő oldalú Mn és Cr trimerekre alkalmaztam, és a paramétereket összehasonlítottam a nyomatékmódszer és a spin-klaszter kifejtés alkalmazásával kapott paraméterekkel. Explicit módon megmutattam, hogy a nyomatékmódszerrel levezetett két rácshelyes kicserélődési csatolások a kétspin és négyspin (általában bármely magasabb rendű) kölcsönhatások kombinációja. Egy véletlen konfigurációkon alapuló statisztikai megközelítéssel demonstráltam, hogy a spin-klaszter kifejtés és a perturbációs módszer megfelelően képezi le a sávenergiát, de a nyomatékmódszer mindkét trimer esetén meglehetősen alulbecsüli az izotrop kölcsönhatást. Ezek az eredmények még nem kerültek publikálásra.

6. A kétspin és négyspin izotrop kölcsönhatásokat tartalmazó spin Hamilton-függvény alapján meghatároztam a kétspin forgási energiákat, és explicit kifejezéseket vezettem le a konfigurációfüggő két rácshelyes kölcsönhatások három típusára, amelyeket izotrop, Dzyaloshinskii–Moriya és anizotrop kölcsönhatásoknak neveznek [6, 7]. Megmutattam, hogy a konfigurációfüggő Dzyaloshinskii–Moriya és anizotrópia kölcsönhatások csak nemkollineáris spinkonfigurációk esetén jelennek meg, és a négyspin (magasabb rendű) kölcsönhatások következményei. Kiszámítottam ezeket a mennyiségeket egyenlő oldalú Mn és Cr trimerekre egy folytonos útvonal mentén a konfigurációs térben, mely a ferromágneses állapotból a koplanáris Néel állapotba vezet, és demonstráltam, hogy a paraméterek erősen függenek a konfigurációtól. Érveltem amellett, hogy a konfigurációfüggő paraméterek csak az energia második deriváltjának számszerűsítésére használhatók, de nem alkalmasak spinmodell meghatározására, azaz a rendszer energiájának közvetlen meghatározására. A konfigurációfüggő Dzyaloshinskii–Moriya kölcsönhatás kritikája a [IV]-es cikkben jelent meg. A numerikus eredmények még nem kerültek publikálásra.

Tézispontokhoz kapcsolódó publikációk:

[I] A. Lászlóffy, L. Rózsa, K. Palotás, L. Udvardi, L. Szunyogh, *Phys. Rev. B* **99**, 184430 (2019)

[II] A. Lászlóffy, K. Palotás, L. Rózsa, L. Szunyogh, *Nanomat.* **11**(8), 1933 (2021)

[III] P. Beck, L. Schneider, L. Rózsa, K. Palotás, A. Lászlóffy, L. Szunyogh, J. Wiebe, R. Wiesendanger *Nat. Commun.* **12**, 2040 (2021)

[IV] M. dos Santos Dias, S. Brinker, A. Lászlóffy, B. Nyári, S. Blügel, L. Szunyogh, S. Lounis, *Phys. Rev. B* **103**, L140408 (2021)

További, disszertációhoz kapcsolódó publikáció:

[V] A. Lászlóffy, L. Udvardi, L. Szunyogh, *Phys. Rev. B* **95**, 184406 (2017)

További publikációk:

[VI] B. Nyári, A. Lászlóffy, L. Szunyogh, G. Csire, K. Park, B. Újfalussy, *arXiv:*2109.03499 (2021)

[VII] K. Park, B. Nyári, A. Lászlóffy, L. Szunyogh, B. Újfalussy, *arXiv:*2109.05511 (2021)

Hivatkozások

[1] Kim, H., Palacio-Morales, A., Posske, T., Rózsa, L., Palotás, K., Szunyogh, L., Thorwart, M., Wiesendanger, R. *Sci. Adv.* **4**(5), eaar5251 (2018).

[2] Lazarovits, B., Szunyogh, L., Weinberger, P. *Phys. Rev. B* **65**(10), 104441 (2002).

[3] Udvardi, L., Szunyogh, L., Palotás, K., Weinberger, P. *Phys. Rev. B* **68**(10), 104436 (2003).

[4] Deák, A., Szunyogh, L., Újfalussy, B. *Phys. Rev. B* **84**(22), 224413 (2011).

[5] Brinker, S., dos Santos Dias, M., Lounis, S. *Phys. Rev. Research* **2**, 033240 (2020).

[6] Cardias, R., Bergman, A., Szilva, A., Kvashnin, Y. O., Fransson, J., Klautau, A. B., Eriksson, O., Nordström, L. *arXiv:2003.04680* (2020).

[7] Cardias, R., Szilva, A., Bezerra-Neto, M. M., Ribeiro, M. S., Bergman, A., Kvashnin, Y. O., Fransson, J., Klautau, A. B., Eriksson, O., Nordström, L. *Sci. Rep.* **10**, 20339 (2020).