

FACULTAD DE CIENCIAS



**Universidad
de La Laguna**



PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE ÁTOMOS DE
TRANSICIÓN DEPOSITADOS SOBRE NaCl.

Trabajo Fin de Grado

Author:

Gabriel Padilla Ruiz

Supervisado por:

Dr. Fernando Delgado Acosta

Año académico 2020/2021

Agradecimientos

Me gustaría agradecer todo el apoyo recibido por parte del tutor de este trabajo, el Doctor Fernando Delgado Acosta, lo cual me ha permitido continuar en este año tan difícil para todos. También todo el soporte emocional que me ha proporcionado mi pareja y mi familia, junto a los compañeros que he compartido experiencias de mi vida.

Índice

1. Introducción	5
2. Métodos	6
2.1. Modelo del átomo magnético	6
2.2. Magnetic.f90	7
3. Resultados	8
3.1. Introducción general del átomo de Cobalto	8
3.2. Estabilidad del método	9
3.2.1. distribución de las posiciones y las cargas del cristal	10
3.2.2. Parámetro radial del modelo de cargas	11
3.3. Estudio de los Metales de Transición	12
3.3.1. Cobalto	12
3.3.2. Hierro	14
3.3.3. Níquel	16
4. Discusión de resultados y Conclusiones	18
5. Apéndice	19
5.1. Teorema de Krammers	19
5.2. Ecuación	19
5.3. Modelo de cargas puntuales	20
6. Bibliográfica	21

Resumen

Magnetic domains are at the core of most data storage technologies. Material science is fundamental in the design of new devices, with a continuous search for devices with smaller domain sizes, which enables higher storage density, together with new protocols for more efficient manipulation. The route for new materials and implementation can be more efficiently addressed in a bottom-up approach, where optimal atomic species, crystal structures, and stackings are analyzed systematically. Thin insulating layers act as stabilizers of the magnetic domains, which suffer the impact of interactions such as phonon scattering, electronic scattering with nearby metals, or the interaction with the probe tunnel current. With this idea in mind, in this work, we study the magnetic properties of some transition metal atoms, usually employed in magnetic domains, deposited on an atomically thin insulating layer of NaCl, a substrate that has been used by some experimental groups in the search for alternative and viable technologies. With the aid of an electronic multiplet calculation, which allows us to treat precisely the essential electronic correlations in the d-shell of the transition metal atom, we describe the magnetic degrees of freedom of the local spins of isolated impurities. The analysis of the spectral properties permits us to describe essential properties, such as the magnetic anisotropy, the energy scale responsible of the stabilization of the magnetic moments versus thermal or quantum fluctuations. We first use cobalt as a model adatom, and we use it to explore the robustness and limitations of our results. The analysis of structural and absorption properties is beyond the scope of the present work. Thus, it should be understood as a guide for future and more elaborate studies, concentrating just on the possible adatoms which could display the most advantageous magnetic properties. The results are then extended to other transition metal atoms such as Fe or Ni.

1. Introducción

La tecnología sigue una tendencia decreciente en el tamaño de sus dispositivos y componentes, estando en la actualidad a escalas donde los fenómenos cuánticos tienen gran presencia, dejando de ser útil los métodos y tecnologías clásicas pasando a tener que utilizar las propiedades cuánticas para seguir desarrollando el futuro. Uno de los campos tecnológicos en el que existe gran interés es la investigación sobre imanes nanoscópicos, los cuales podrían permitir la creación de bit atómicos, dando la posibilidad de almacenar información en átomos, usando los posibles estados de la partícula como sustituto del sistema binomial de la informática actual. Aunque suene sencillo el objetivo el medio es la parte más complicada, no solo por los métodos y tecnologías necesarias sino también porque los metales de transición son muy susceptibles al medio que los rodea y por tanto sus propiedades dependerán tanto de la composición del entorno, como de su posición en él.

El Trabajo de Fin de Grado tiene la intención de aportar información útil sobre la capacidad de almacenar información, para ello se centrará en la obtención de la Anisotropía Magnética, el cual ofrece la orientación preferente que va a tener la partícula debido al sustrato sobre el que esta deposita, y también del Factor g^* de Landee que proporciona lo óptimo que será los dos niveles para la información. Los átomos presentados serian Metales de Transición 3d depositados en una super de NaCl, que da un gran beneficio al Cobalto por su fácil absorción como muestra la investigación de Chen, Giordano y Pacchioni 2014, en Adsorption Properties of Two-Dimensional NaCl,¹ siendo este el trabajo de partida.

Al ser un campo bastante estudiado existe múltiples investigaciones buscando el material y entorno idóneo para crear el nanoimán perfecto como podrían ser el trabajo de Mazurenko Iskakov prb 2013, Correlation effects in insulating surface nanostructures [2] ó Wolf Delgado Reina Lorente 2020, Efficient Ab Initio Multiplet Calculations for Magnetic Adatoms on MgO,³ que desarrollan y estudian el entorno y el átomo en cuestión, aunque los estudios suelen investigar en una estructura de MgO y por tanto la superficie salina es un terreno más desconocido que puede aportar claves para el desarrollo de esta tecnología.

Este estudio también es una muestra de la utilidad y la estabilidad que ofrece el programa de *magnetic.f90*, siendo el eje central al ser desarrollado principalmente a partir de los cálculos obtenidos a través de él, pudiendo predecir los datos en distintos ambientes y poder así buscar los más idóneos sin necesitar datos experimentales iniciales. Estos datos luego pueden comprobados con experimentos de rayos X, los cuales excitar los electrones, dando grupos configuraciones electrónicas de distinta energía, formando un pico en un espectro de absorción, aunque este trabajo solo se centrara en simulación ab initio.

2. Métodos

In this section we will introduce the theory behind the program *magnetic.f90* that was used in this project to study a 4 components of the Hamiltonian as external perturbations and as variables of a free atom.

2.1. Modelo del átomo magnético

El objetivo de este trabajo es el estudio y la descripción de un sistema, en el cual, se localiza una impureza magnética sobre una superficie aislante. El método empleado es el cálculo de Multipletes que nos proporcionara información sobre las distintas configuraciones posibles de los electrones denominados Multipletes, siendo necesitamos definir un Hamiltoniano, el cual está formado de dos componentes del átomo libre y dos perturbaciones. Estos cuatro términos representan las distintas interacciones, además de tener tres parámetros adimensionales, siendo $\lambda_{Coul}, \lambda_{SO}, \lambda_{CF}, \in [0, 1]$ los cuales nos permiten hacer un ajuste de la intensidad de las distintas interacciones presentes, en los sistemas físicos reales se establece $\lambda = 1$.

$$H = \lambda_{Coul}H_{Coul} + \lambda_{SO}H_{SO} + \lambda_{CF}H_{CF} + H_{Ze} \quad (1)$$

El término de la interacción de coulomb o interacción electrón-electrón, siendo uno de los que define al átomo libre, definido por:

$$H_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{m,m',n,n'} V_{mnm'n'} \sum_{\sigma\sigma'} d_{m\sigma}^\dagger d_{n\sigma}^\dagger d_{m'\sigma'} d_{n'\sigma'} \quad (2)$$

donde los valores $d_{m\sigma}^\dagger$ y $d_{m\sigma}$ representan los operadores aniquilación y destrucción de un electrón con Espín σ en un Orbital m del átomo magnético. Esta interacción manifiesta la acción mutua entre los electrones dentro del átomo, que se deriva de la teoría del campo medio de Hartree-Fock. Las integrales de coulomb $V_{mnm'n'}$ se calculan de forma numérica cuya potencia esta descrita por una repulsión efectiva U .

La siguiente interacción del átomo libre es el Espín-Órbita, el cual se asume que es distinto de cero únicamente en los N_{orb} orbitales del átomo magnético:

$$H_{SO} = \zeta \sum_{mm',\sigma\sigma'} \langle m, \sigma | (\vec{l} \cdot \vec{S}) | m' \sigma' \rangle d_{m\sigma}^\dagger d_{m'\sigma'} \quad (3)$$

en el cual ζ es el acoplamiento Espín-Órbita de un átomo individual de los d electrones. Es muy frecuente verlo expresado como $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ donde \vec{L} representa el Momento Angular, y proporciona a las Órbitas y el Espín distintas energías características.

El termino correspondientes con los Campos Ligandos y Cristalinos, se introduce como una perturbación, siendo descrito como:

$$H_{CF} = \sum_{m,m'} \langle m|H_{CF}|m'\rangle \sum_{\sigma} d_{m\sigma}^{\dagger} d_{m'\sigma} \quad (4)$$

donde $\langle m|H_{CF}|m'\rangle$ se deriva de la Teoría del Funcional Densidad, *DFT* de sus siglas en inglés, que explicaremos con más detalle más adelante en el trabajo.

El ultimo termino que se incluye una perturbación en nuestro Hamiltoniano es el del efecto Zeeman:

$$H_{Zeem} = \mu_B \vec{B} \cdot \sum_{mm',\sigma\sigma'} \langle m,\sigma | (\vec{l} + g * \vec{S}) | m'\sigma' \rangle d_{m\sigma}^{\dagger} d_{m'\sigma'} \quad (5)$$

donde $g* = 2$ en átomos aislados. Esta perturbación nos proporcionara información de la fragmentación de los niveles energéticos cuando este activado el campo magnético.

Los estados propios del Hamiltoniano total serán mencionados como $|\phi_i\rangle$, donde $i = 0, 1, 2, 3$, los cuales corresponden a las distintas configuraciones posibles que existe con electrones excitado y sin excitar.

2.2. Magnetic.f90

La realización de los cálculos de Multipletes se realizó a través del programa Magnetic.f90. Este implementa un gran abanico de posibilidades en lo que configuración y ajuste del sistema se refiere.

En la configuración de la simulación se colocó un entorno a 4 kelvin para no tener que considerar factores como la agitación térmica. Cambien el factor $\lambda_{Coulomb} = 0,08$. Y utilizaremos una estructura cristalina parecida a la Figura 1, que nos sirve para imaginarno la posicion de los átomos.

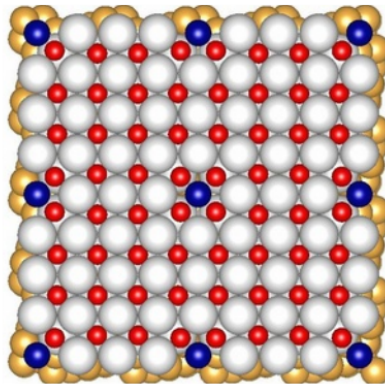


Figura 1: Estructura de apoyo conceptual formada por Aluminio(amarillo), Cromo(azules), Cloro(rojos) y Sodio(blancos), con una impureza sustitucional.

El campo magnético siempre esta activado, aunque con un valor de $\sim 10_{-6}$ Teslas, orientado principalmente hacia una de las direcciones. Todas las medidas que impliquen la actuación de este campo siempre serán en Teslas.

3. Resultados

3.1. Introducción general del átomo de Cobalto

In this section we will introduce the Cobalt atom and how it suffer some changes in its structure because of the Cristal Field giving a ground multiplet different from the one in the free case. In addition, it maintain its Orbital and Spin Angular Momentum as good quantum numbers with little variation in their value.

La estructura del sistema estudiado en la simulación es una celda compuesta de catorce átomos, estando el TM en el centro de ejes, compartiendo los tres átomos estudiados la característica de tener el Orbital $l = 3$ incompleto. El sustrato estará conformado por dos capas, la primera formada por cuatro cloros siendo los primeros vecinos y cuatro sodios más alejados, mientras que en la segunda nos encontramos con cuatro sodios debajo de los primeros vecinos, y un cloro colocado en el eje vertical del átomo en estudio, por lo que se considera que el TM fue absorbido en la posición Cl-top. Utilizando la Figura 1 como referencia, sería poner un átomo de Cobalto sobre el cristal si no tuviera la base de aluminio ni la impureza sustitutiva.

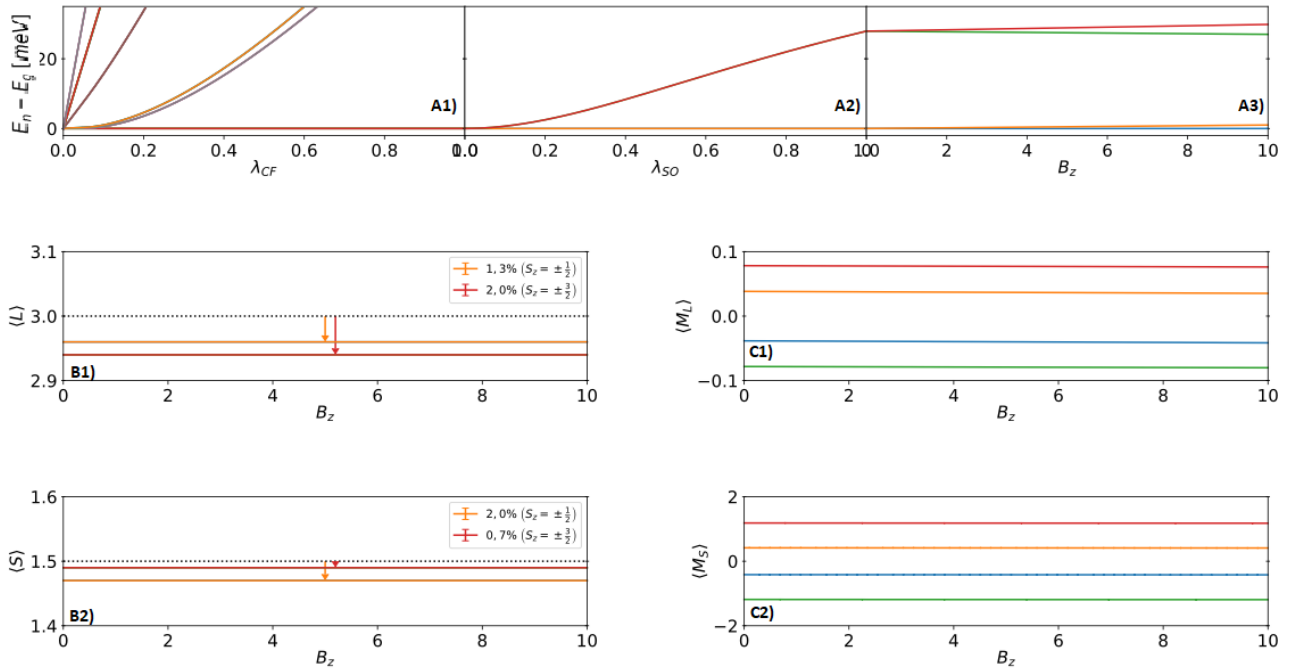


Figura 2: Datos del átomo de Cobalto en una superficie salina.

Aunque nos sea mostrado en la Figura 2 El programa ofrece las veintiocho configuraciones correspondientes a la degeneración que tendría el estado 4F (en terminología espectroscópica) del átomo aislado, pero los datos importantes para la investigación provienen de los cuatro primeros estados propios, que conforman el Multiplete de menor energía.

Los resultados mostrados nos proveen de información interesante sobre la acción del Campo Cristalino sobre átomo de Cobalto. Esta interacción con el entorno cambia algunas propiedades, pudiendo afectar a los números cuánticos, sin embargo, el Momento Angular Orbital $\langle L \rangle \simeq 3$ y el Momento Angular de Espín $\langle S \rangle \simeq 3/2$ conservan tanto su característica de ser buenos números cuánticos como su valor muy aproximado al del átomo libre. Esta característica se mantiene parcialmente en las veintiocho configuraciones ya mencionadas, ya que va dejando de ser tan buen número cuántico cuanto mayor energía tenga.

Por parte de la proyección del Momento Angular de Espín en la Gráfica C2), es notable la observación que los valores esperados se acercan mucho a las cuatro posibles configuraciones de los tres huecos que quedan en la subcapa $4d^7$ del Cobalto, siendo estos $S_z \simeq \pm 1,5, \pm 0,5$. Por otra parte, la proyección de la componente Orbital en la Gráfica C1), está casi apagado por la susodicha acción con el sustrato, teniendo unos valores menores a $S_z = 0,05$.

Por último, la Gráfica A) nos proporciona información directa sobre la variación energética y las roturas de las degeneraciones con la implementación de las distintas interacciones y fuerzas. A1) muestra como el Campo Cristalino rompe la degeneración en distintos Multipletes, principalmente en dobletes, estando enfocado en los autoestados que nos interesan. La parte A2) muestra la acción del Espín-Órbita, que consigue romper la simetría del estado electrónico fundamental, aportando un incremento de energía al doblete de $S_z = 3/2$ respecto al de $S_z = 1/2$. La última, manifiesta la actuación del efecto Zeeman sobre los niveles de energía, desdoblado ambos dobletes a favor de la orientación del Campo Magnético externo.

3.2. Estabilidad del método

In this section we will study the behavior of the Magnetic Anisotropy Energy produced by a variation in the charges and the positions of the particles in the saline structure.

Furthermore, we will discuss how it affects the expected values for r^2 and r^4 in the crystal field for the point charges model.

3.2.1. distribución de las posiciones y las cargas del cristal

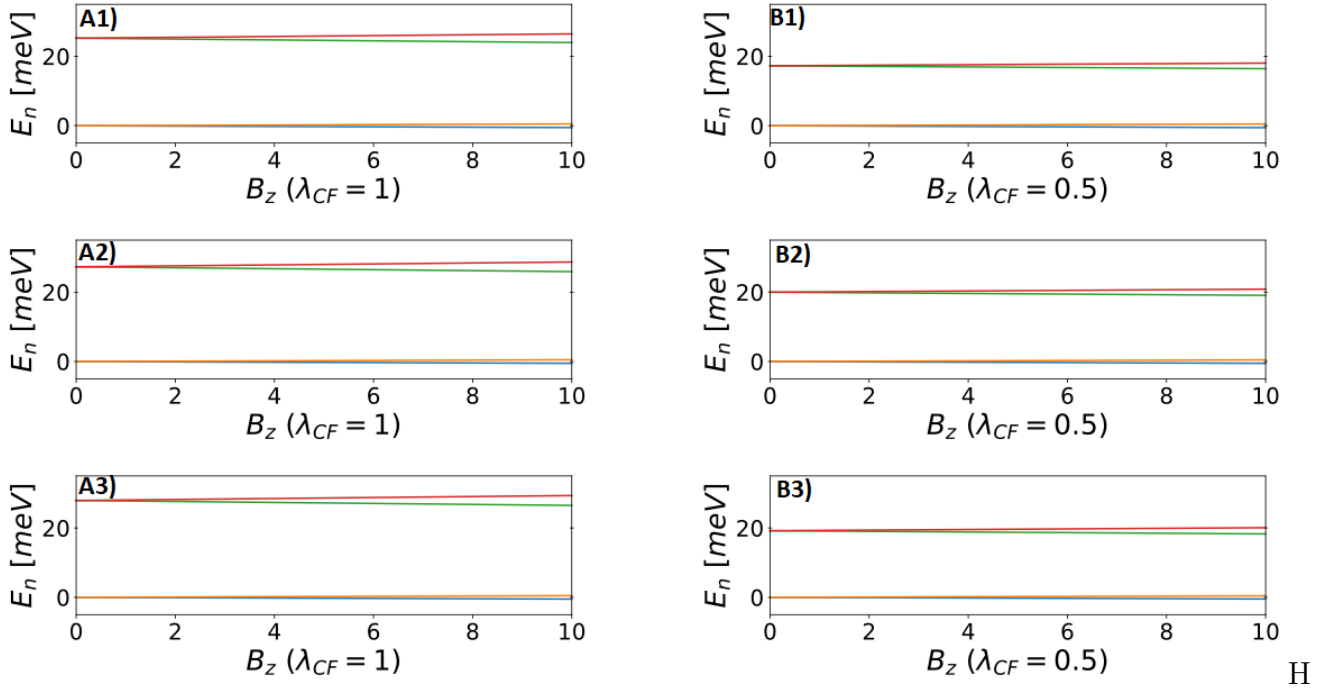


Figura 3: Las energía entre el primer y segundo doblete con cambios en la posición y el valor de las cargas del sustrato.

En la figura vemos diversos casos de las energías para distintos niveles de simetría de la estructura. Tenemos dos líneas de información, la primera columna coincide con una aplicación total del Campo Cristalino, mientras que la segunda correspondería a la mitad, esta decisión se ha tomado para ver cómo afecta los cruces entre los estados a las energías.

Analizando las distintas filas, comenzamos por el sistema con una simetría total, la fila 1, donde tanto las cargas como las posiciones están sinterizadas entre ellas estando los primeros vecinos a una distancia de $a = 2,62au$. La siguiente fila corresponde a un sistema deformado, pero manteniendo las cargas sinterizadas, y la Fila 3 corresponde a las cargas y posiciones que utilizaremos a lo largo del trabajo, y en esta sección los datos que usaremos de referencia.

Fila	Diferencia de energía entre ambos dobletes [meV]	
1	$\lambda_{CF} = 1,0$	25.2
	$\lambda_{CF} = 0,5$	17.3
2	$\lambda_{CF} = 1,0$	27.3
	$\lambda_{CF} = 0,5$	20.0
3	$\lambda_{CF} = 1,0$	27.9
	$\lambda_{CF} = 0,5$	19.2

Los datos más relevantes vienen dados por la diferencia de energía entre el doblete de mayor y menor Espín. Primero analizamos el porcentaje que ha cambiado las filas 1 y 2, respecto a la última. La simetrización de las cargas y las posiciones ha supuesto una variación de un 9,7% y un

10,0 % cuando el Campo Cristalino esta activado total y parcialmente respectivamente. Cuando únicamente las partículas están posiciones originales la energía da una variación del 2,2 % y 4,1 %. Con estos datos podemos concluir que unas posiciones descolocadas de las partículas que forman el cristal favorecen la Energía de Anisotropía Magnética, igualmente para las cargas Mulliken para el caso de SO totalmente activado, aunque en menor medida.

3.2.2. Parámetro radial del modelo de cargas

El Modelo de Cargas Puntuales aplicado desarrolla el Campo Cristalino a través de los Operados de Stevens, apareciendo a través de este último las componentes radiales empleadas en esta sección. Una explicación más extensa se encuentra en el Apéndice, *Modelo de cargas Puntuales*.

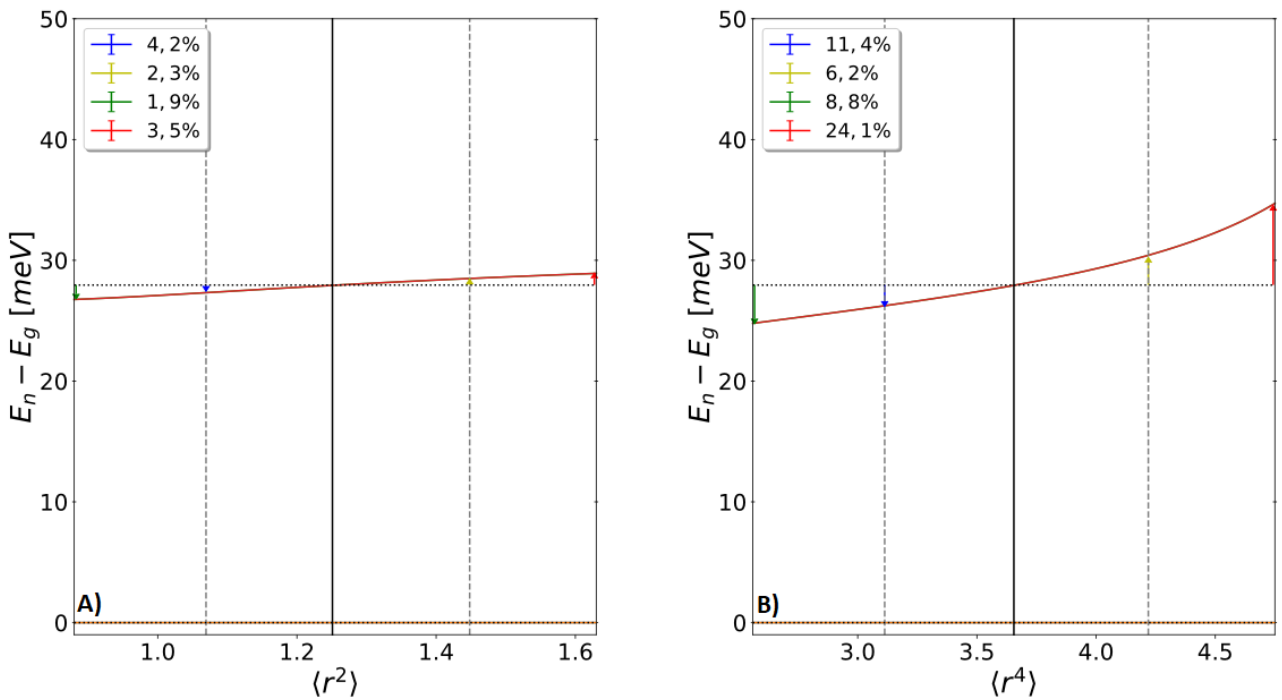


Figura 4: Energía del doblete de mayor Espín respecto del doblete fundamental, variando el valor esperado radial elevado a la segunda (A) y cuarta (B) potencia.

En la Figura 4 se muestra con la línea negra el valor medio usado en el estudio, extraído de la referencia⁴ y con las líneas grises una variación de un 15 % respecto al valor citado.

El desplazamiento del valor de la segunda potencia en la Gráfica A), alteró poco los valores de la energía de la Anisotropía Magnética. El cambio de energía que hubo en las franjas grises respecto al valor utilizado sería un 2,3 % y un 1,9 % (en la franja de la izquierda y la derecha respectivamente), valores que no incrementaron mucho más en la variación del radio en un 30 % localizado en los bordes de la gráfica, pasando a ser un 4,2 % y un 3,5 %. En la Gráfica B) la variación fue mayor que el caso anterior siendo de un 6,2 % y 8,8 % en las franjas grises, y un 8,8 % y un 24,1 % en los bordes. Con esto podemos concluir que los Operadores de Stevens con un Momento Angular Orbital $m_l = 1$ no tiene mucho peso en el Campo, y los operadores con $m_l = 2$, aun variando más los valores, alcanzando casi cuarto del valor original, sigue siendo un

porcentaje pequeño. Esto último se puede entender, usando los datos de los átomos colindante en número en protones al Cobalto, el Hierro tiene $r^2 = 1,393au$ y $r^4 = 4,496au$, mientras que el Níquel por su parte $r^2 = 1,130au$ y $r^4 = 3,003au$, siendo por tanto un cambio del 30% una alteración muy grande de los valores esperados.

3.3. Estudio de los Metales de Transición

In this section we introduce the study made into the Transition Metal that we choosed, which were Cobalt, Iron and nickel. This project allows us to obtain information about which one of the three is the best for the creation of nanoscopic magnet.

Para el desarrollo general de los siguientes apartados se usará la Geometría Desformada con Cargas Mulliken. Por otra parte, en la actuación del Campo Magnético no se usó la energía del estado E_g como referencia para el resto de los estados, a diferencia de lo que se puede observar en la Figura 5 en la primera fila.

3.3.1. Cobalto

El primer átomo que estudiaremos es el Cobalto. La partícula tiene un numero impar de electrones, siendo el Espín total impar y por tanto se aplica la teoría de Krammers (*Apéndice 5.2*) formando pares de autoestados con el mismo Espín.

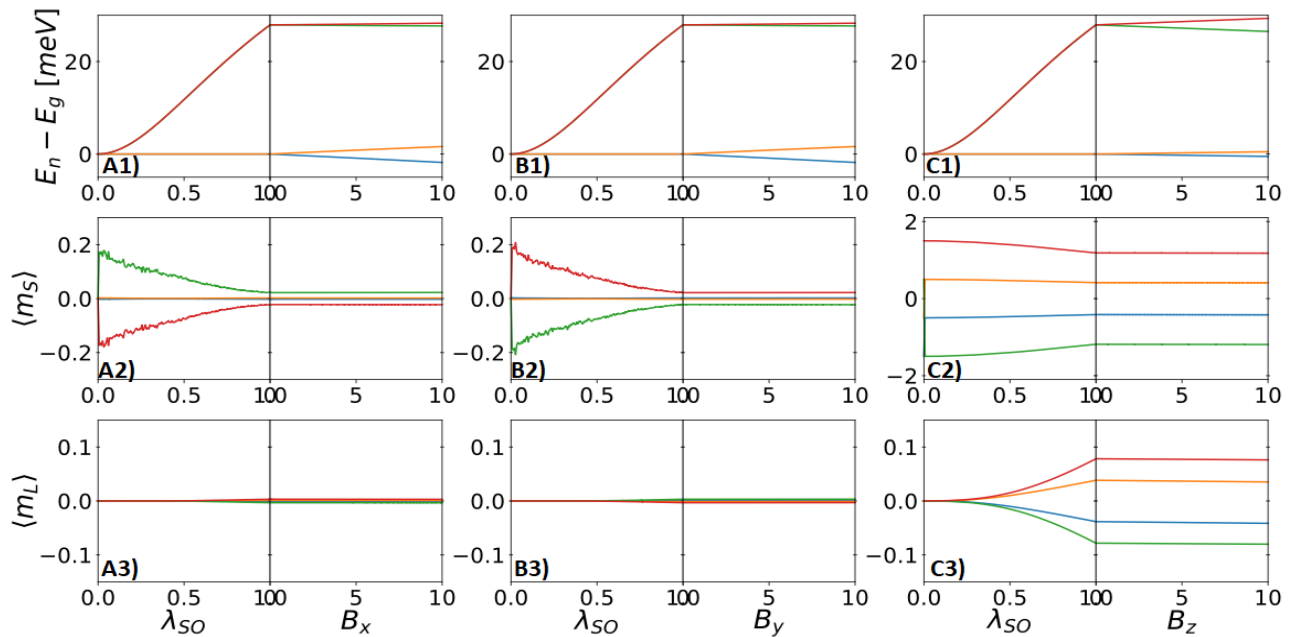


Figura 5: Las columnas definen la orientación del Campo Magnético y las filas los distintos grupos de datos.

La obtención del valor de la Anisotropía Magnética se realizó ajustando el Hamiltoniano al término longitudinal de la Anisotropía $\hat{H} = D\hat{S}_z$ a campo pequeño. Podemos ver a través de la Gráfica A) de la Figura 6 una colocación cóncava de los estados, lo que nos muestra que $D > 0$, y por tanto tiene una alineación preferente hacia el plano o también denominado como sistema de eje difícil.

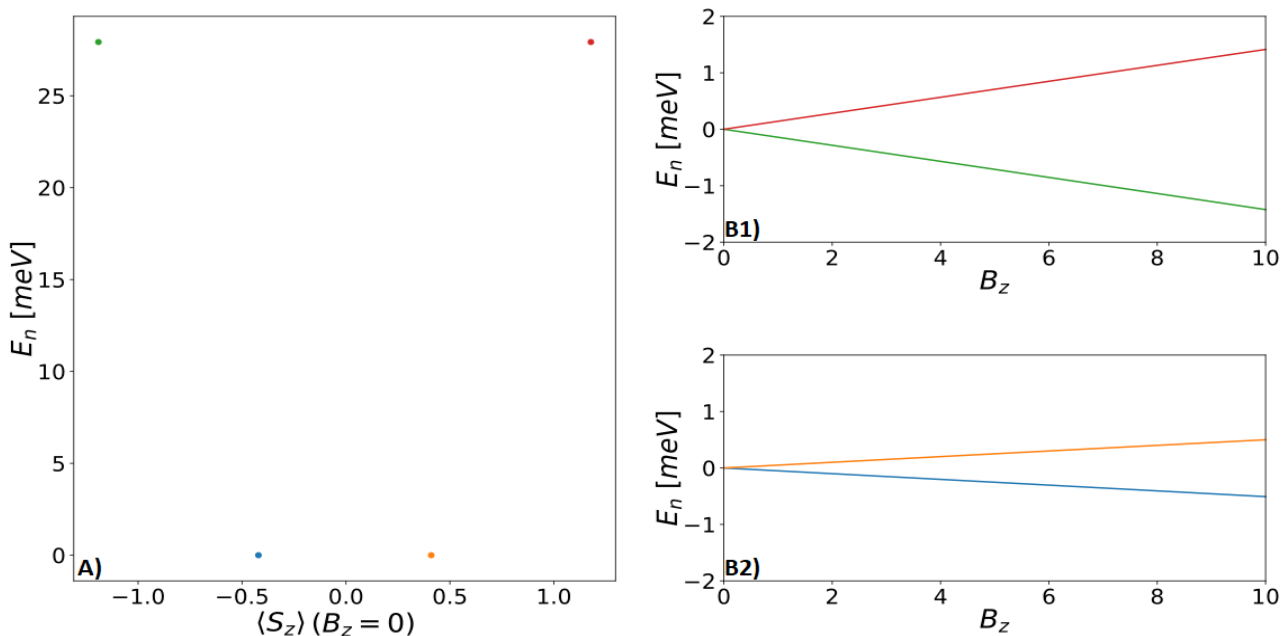


Figura 6: La colocación de los niveles de energía respecto a la tercera componente de Espín (A) y el efecto Zeeman para los dos dobletes (B).

Para la obtención del factor g_* de Lande usamos los datos de la energía con el Campo Magnético activado totalmente, ajustando los datos a la corrección de Zeeman a las energías:

$$E_{Zee} = \mu_B g^* B_{ext} J_z \quad (6)$$

En la Ecuación 6 muestra como crece linealmente Campo Magnético con la división Zeeman de los niveles de energía, desarrollándose con un comportamiento simétricos, solo teniendo una diferencia de crecimiento energético relativo de un 0,8% para los niveles de Espín 1/2 y 0,3% para el doblete de Espín 3/2 (donde aplique la Ecuación 10 del Apéndice). La conducta tan lineal en las dos Gráficas B) se explica con que el termino dominante de la Anisotropía es la componente transversal mencionada ya que no mezcla distintos estados propios del Espín.

Valores obtenidos con B orientado en Z	
Anisotropía Magnética D	$13,96 \pm 0,00 meV$
Factor de Lande g^*	$1,92 \pm 0,01$

Analizando el resto de resultado obtenidos podemos notar la importancia de la orientación

inicial del campo magnético ya que siempre hay latente mínimo un campo externo de $10^{-6}T$, siendo que los Momentos Angulares Orbitales se encuentren apagados menos en el caso de la dirección en Z, el cual rompe levemente la degeneración con la activación del SO. Cabe destacar que en el momento de la activación de la interacción, la proyección del Espín sufre una transición inelástica espontánea ($\lambda_{SO} \in [0, 0,008]$) por la cual los estados $|\phi_0\rangle$ y $|\phi_1\rangle$ cambiaron $\Delta S_z = +1$, y $\Delta S_z = -2$ para $|\phi_3\rangle$.

La aplicación del Campo Magnético orientado en el plano, en el ámbito Orbital, no rompe la degeneración, mientras que en el caso del Espín existe una rotura espontánea de esta $\lambda_{S-O} \in [0, 0,01]$ por la cual el valor esperado $\langle m_s \rangle$ de los dos primeros estados serán más o menos de 0,02 para el primer doblete y 0,2 para el siguiente, a partir que se estabilice. Aunque en ambos casos sucede lo mismo, el cambio de dirección del Campo Magnético invierte los valores, siendo positivos los valores de Espin para los estados $|\phi_2\rangle$ y $|\phi_3\rangle$ y negativos el $|\phi_1\rangle$ y $|\phi_4\rangle$ en la orientación del eje de coordenadas, y lo contrario para el eje de abscisas.

3.3.2. Hierro

El siguiente átomo es el Hierro, comenzamos con el análisis a través los rasgos generales del átomo aislado. la partícula presenta un estado fundamental de 5D , cuyas propiedades expresadas en la terminología espectroscópica se siguen manteniendo en el adatomos con un valor esperado del Momento Angular de Espín $\langle S \rangle = 1,98 \pm 0,01$, y Orbital $\langle L \rangle = 2,05 \pm 0,02$, permaneciendo como buenos números cuánticos.

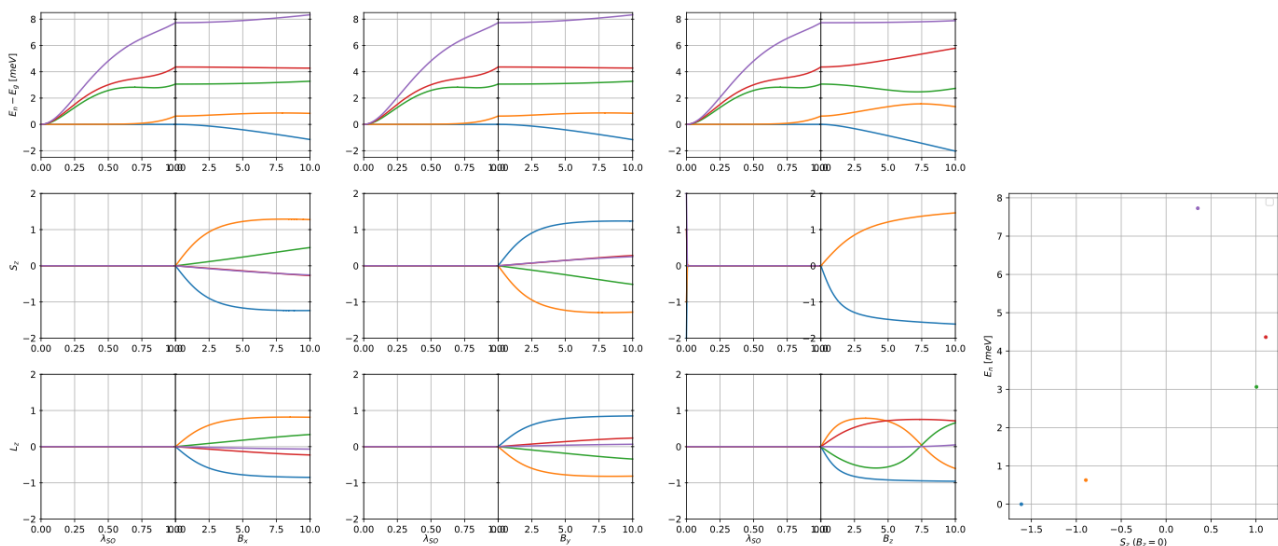


Figura 7: Información del átomo de Cobalto

Observando la partícula desde el apartado de la configuración electrónica, todas sus subcapas están llenas menos la $4d^6$, teniendo por tanto Espín entero, lo que conlleva que no se aplique la Teoría de Krammers, rompiéndose doblemente la degeneración que existía en el estado fundamental al momento de activar el acoplamiento Espín-Órbita, por un lado debido a la distinción que energética que la interacción SO produce entre los distintos pares de espines, y por otro lado entre estos mismos pares debido al efecto túnel de Espín cuántico.

Para la obtención de los datos sobre la anisotropía y el factor g^* es necesario tener varios fenómenos en cuenta a diferencia del caso anterior, utilizando la columna Z para desarrollar estos problemas. La Gráfica $Z1$ presenta un Cruce Evitado entre los estados $|\phi_1\rangle$ y $|\phi_2\rangle$ centrada en $\sim 7,2T$.

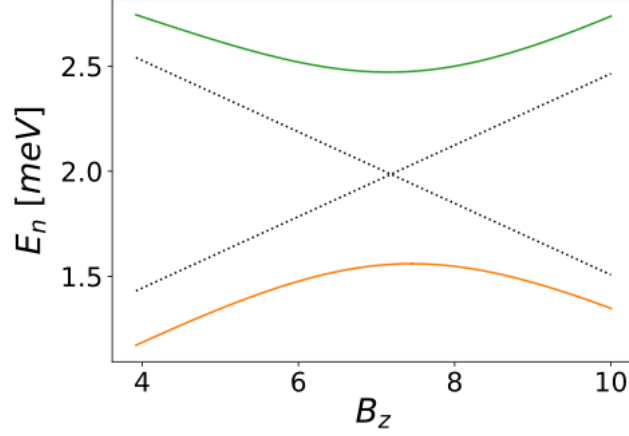


Figura 8: Cruce entre el estado $|\phi_1\rangle$ y $|\phi_2\rangle$

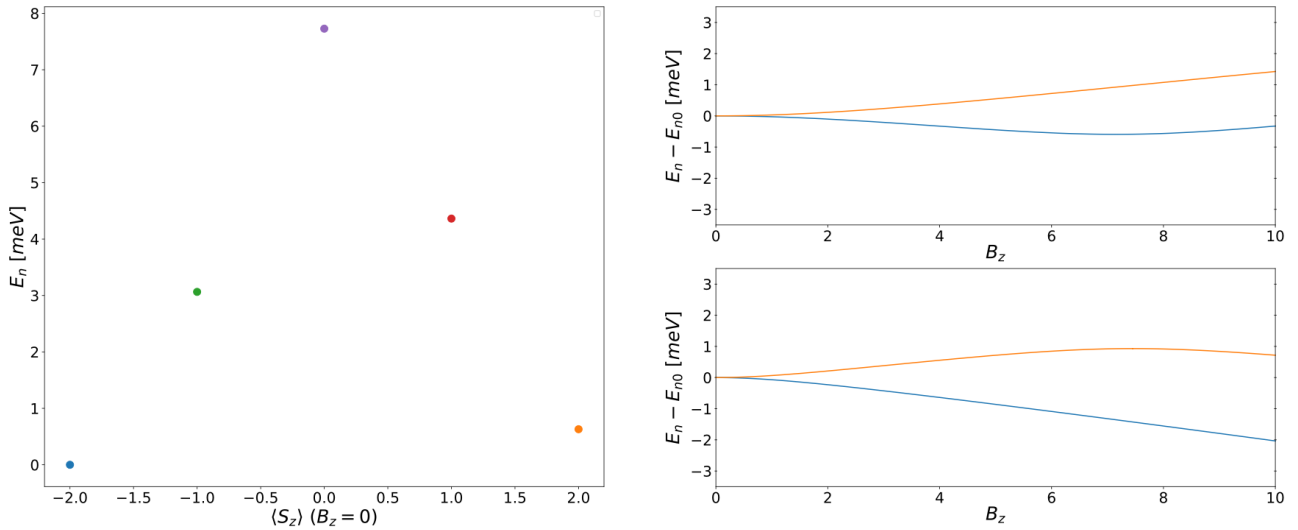
Este Anti-Cruce intercambia características entre los dos estados afectados, cambiando tanto el valor esperado de la proyección del Orbital como del Espín, y por tanto también de la proyección del Momento Angular Orbital, del cual depende el efecto Zeeman como se muestra en la Ecuación 6. Debido a este cambio de propiedades, el cálculo del Factor g^* de Landee se halló en 3 Teslas, punto donde aún no es notorio el cruce.

Valores obtenidos con B orientado en Z	
Anisotropía Magnética D	$-1,52meV$
Factor de Lande g^*	$1,02 \pm 0,08$

Debido al cambio de características se produce el cruce en $Z2$ y $Z3$. En esta ocasión la Anisotropía es más compleja, teniendo aparte de la componente axial una componente longitudinal con la capacidad de enlazar estados con $\Delta S_z = \pm 2$, debido a esta mezcla, ambas proyecciones del Momento Angular están apagadas, antes de la activación del Campo Magnético externo, que algunas favorecer orientaciones consigue separarlo levemente. La ecuación vendría dada por:

$$H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (7)$$

Por ahora supondremos que la componente longitudinal es $E = 0$ para ver la axial. A diferencia del Cobalto, el Campo Cristalino favorece las posiciones con una tercera componente de Espín más grande, siendo el Espín 0 el de mayor energía, dándole a la curva de la Figura 10 una forma más convexa, y por tanto $D < 0$, siendo un sistema de eje fácil



El valor preciso de D , se logro por un fiteo de los valores obteniendo los Operadores de Stevens que también permitio la obtencion del factor E de la Anisotropía, con un valor de $0,22\text{meV}$. En las columnas X e Y , aparecen interacciones entre distintos autoestados aparte de las ya descrita anteriormente, esto es debido que tiene más términos de la anisotropia pero con menor peso.

3.3.3. Níquel

Los valores esperados del Momento Angular Orbital y de Espín son $\langle L \rangle = 3,00 \pm 0,0$, y Orbital $\langle L \rangle = 0,996 \pm 0,01$, siendo por tanto muy parecido a los valores del caso aislado cuyo estado fundamental viene dado por 3F , también manteniéndose como buenos números cuánticos.

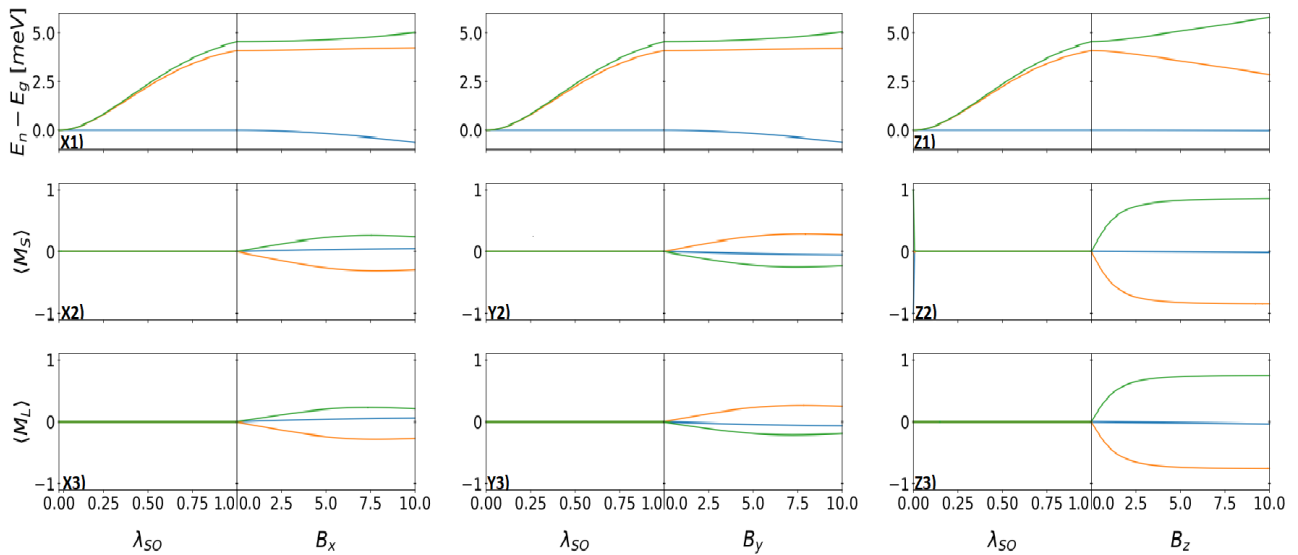


Figura 9: Datos sobre el átomo de Níquel.

Igual que en el caso anterior, debido a que la ultima subcapa (d^8) esta formada por un

numero par de fermiones, la degeneración entre los estados propios del sistema con el mismo módulo de la tercera componente del Espín se rompe al no tener que cumplirse el Teorema de Kramer.

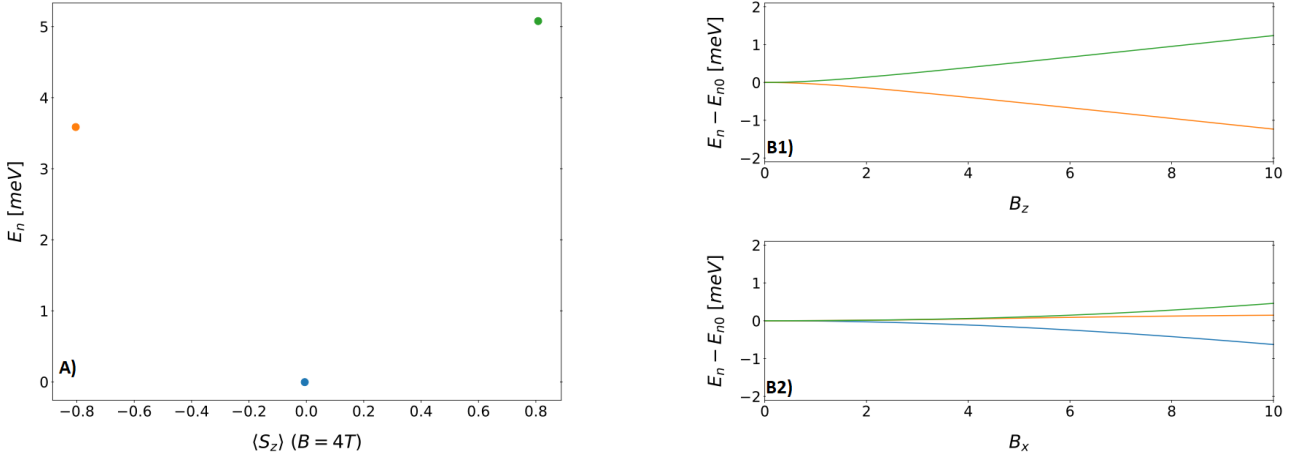


Figura 10: Datos de los niveles de energía respecto al valor esperado de la tercera componente del Espín (A1) y el efecto Zeeman con el Campo Magnético aplicado en el eje Z (B1) y el eje X (B2).

Analizando la columna Z) los valores esperados de la tercera componente de Espín se aproximan mucho a las configuraciones posibles con dos huecos, siendo estas $S_z = 0, -1, 1$ y los valores obtenidos $\langle S_z \rangle = 0,02, -0,85, -0,86$, respectivamente. Un beneficio de este Metal de Transición respecto al Hierro es la rotura de la degeneración a campos bajos, llegando $\langle S_z \rangle = 0,5$ necesitando solo alcanzar 1 Tesla.

Valores obtenidos con B orientado en Z	
Anisotropía Magnética D	$2,69 \pm 0,31 meV$
Factor de Lande g^*	1,33

Cabe destacar que existe componentes más complejas de la Anisotropía, generando una separación Zeeman entre el estado $|\phi_0\rangle$ y los estados $|\phi_1\rangle$ $|\phi_2\rangle$, principalmente este ultimo como podemos ver en la Gráfica B1) de la Figura 10, causado por componentes más complejas como describí antes.

4. Discusión de resultados y Conclusiones

In this section we conclude that cobalt in a NaCl substrate present a great stability and a high Magnetic Anisotropy, giving us a great system for the creation or atomic bits.

En el estudio realizado sobre los Metales de Transición en una superficie de NaCl, a unas temperaturas de $4K$, hemos podido comprobar la ventaja que tendría el uso del Cobalto respecto a los otros dos metales, demostrado a través de la diferencia de energía entre los dos primeros dobletes, con un valor de $27,9meV$ para el Cobalto, siendo mucho más grande que en los otros dos casos, con $3,4 \pm 0,3meV$ y $4,3 \pm 0,2meV$ para Hierro y del Níquel respectivamente, a campo $0T$. Estos resultados son de gran importancia para poder conocer la estabilidad de la información en el doblete fundamental ante las interacciones que aporten energía al sistema como podrían ser vibraciones térmicas, fonones.

El sistema también presenta una gran estabilidad ante pequeñas alteraciones en el entorno, como puede ser la alteración de las posiciones y cargas del sustrato, con unos cambios de energía entre ambos dobletes de apenas $\sim 2,1meV$ y la modificación del Campo Cristalino a través de los valores esperados de $\langle r^2 \rangle$ y $\langle r^4 \rangle$ variando un máximo de $\sim 0,6meV$ y $\sim 2,4meV$. El átomo de Cobalto presenta una energía de la Anisotropía Magnética grande pudiendo ser útil para la creación de bit atómicos.

5. Apéndice

5.1. Teorema de Krammers

El teorema de Krammers declara que los sistemas que tiene simetría de inversión temporal, y aparte un numero impar de Espín, como puede ser el caso de 7 electrones o tres huecos, los niveles de energía se encontraran al menos doblemente degenerados. La presencia de un campo eléctrico mantiene la simetría temporal, pero la actuación de un campo magnético podría romperla. La manifestación de este fenómeno se puede obtener del operador inversión temporal \hat{T} , el cual cumple que para cualquier nivel de energía $|n\rangle$ existe un estado propio $\hat{T}|n\rangle$ con la misma energía si se cumple que $[\hat{H}, \hat{T}] = 0$. Teniendo en cuenta que:

$$\hat{T} = \begin{cases} t \longrightarrow -t \\ S \longrightarrow -S \end{cases}$$

Sabiendo que también invierte la proyección del Espín, para el caso de fermiones impares, sucederá que siempre variara el resultado final respecto al inicial, pues solo para un numero entero de Espín m_s puede ser cero, que es invariante ante \hat{T} . Teniendo esto en cuenta que el operador se puede describir como $\hat{T} = \hat{U} \cdot \hat{K}$, siendo \hat{K} el operador conjugación compleja y \hat{U} el operador unitario. Siendo que el operador temporal es anti-unitario pues depende de la paridad:

$$\hat{T}^2 = \begin{cases} 1, par \\ -1, impar \end{cases}$$

Lo que conlleva que $\hat{U}_{ab} = -\hat{U}_{ba}$. Cumpliendo todo lo anterior dicho sabemos que si $|n\rangle$ es una autofunción su contraparte $\hat{T}|n\rangle$ también, lo que nos lleva a:

$$\langle n|\hat{T}n\rangle = \langle n|\hat{U} \cdot (\hat{K}n)\rangle = \sum_{a,b} n_a^* \hat{U}_{ab} n_b^* = \sum_{a,b} n_a^* \hat{U}_{ba} n_b^* = -\langle n|\hat{T}n\rangle \quad (8)$$

Donde la a y la b se usan para diferencias las funciones propias. La única posibilidad para resolver este sistema formado por un numero impares de fermiones es que ambas autofunciones sean ortogonales y por tanto sean funciones propias distintas, llegando a que al menos existan dos autoestados con la misma energía, generando una degeneración.

$$\langle n|\hat{T}n\rangle = -\langle n|\hat{T}n\rangle = 0 \quad (9)$$

5.2. Ecuación

-Diferencia de crecimiento energético relativo respecto al campo magnético:

$$\frac{|E_{n0}| - |E_{m0}|}{\Delta E} = dif.rel. \quad (10)$$

Donde n y m denotan los dos estados que se ven afectado por el efecto Zeeman, ambos datos respecto a su valor a campo 0 $E_{n0} = E_{n,B} - E_{n,B \rightarrow 0}$. Por otra parte, mide la separación total entre ambas líneas $\Delta E = |E_{n0}| + |E_{m0}|$

5.3. Modelo de cargas puntuales

El modelo de cargas puntuales se basa en una distribución de las cargas en una estructura cristalina, lo que nos permite colocar con coordenadas esféricas, el potencial generado por las cargas del cristal en un punto \vec{r} :

$$V(r, \theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^J \frac{q_j}{|\vec{r} - \vec{R}_j|} \quad (11)$$

Donde ϵ_0 es la constante dieléctrica en el vacío, q_j es el vecino iónico j , siendo el total de ellos J , y el denominador $|\vec{r} - \vec{R}_j|$ es la distancia respecto al punto escogido. Con esto podemos definir el Hamiltoniano, para los J vecinos y los N electrones teniendo definidas sus posiciones en (r_i, θ_i, ϕ_i) . Cada uno con una parte de la carga total dada por q_M/N .

$$H_{CF} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^J \frac{q_M}{|\vec{r} - \vec{R}_j|} \quad (12)$$

La ecuación se lleva a un desarrollo teniendo en cuenta la geometría del cristal, llegando a un Hamiltoniano definido en función del prefactor B_n^m y del operador de Steven \hat{O}_n^m , siendo que $n \geq m \geq 0$ y $n, m \in [-6, 6]$, al ser átomos de transición con la capa d incompleta, pues $m = 2, \dots, 2l$.

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^N q_i V(r_i, \theta_i, \phi_i) = H_{CF} = \sum_{m,n} \langle m | H_{CF} | m' \rangle \sum_{\sigma} d_{m\sigma}^{\dagger} d_{n\sigma} = \sum_{n,m} B_n^m \hat{O}_n^m \quad (13)$$

Por último, siendo p el factor del potencial electrostático $p = -1/4\pi\epsilon_0$, el prefactor B_n^m se puede definir de manera general como:

$$B_n^m = (\langle r^n \rangle q_M \gamma_{nm}) p \frac{V_n^m}{\hat{O}_n^m} \quad (14)$$

Dependiendo de manera implícita el Hamiltoniano del valor esperado de la segunda y cuarta potencia del radio.

6. Bibliográfica

Bibliografía

- [1] *Hsin-Yi Tiffany Chen, Livia Giordano, Gianfranco Pacchioni: Adsorption Properties of Two-Dimensional NaCl: A Density Functional Theory Study of the Interaction of Co, Ag, and Au Atoms with NaCl/Au(111) Ultrathin Films. The Journal of Physical Chemistry, 2014*
- [2] *V. V. Mazurenko, S. N. Isakov, A. N. Rudenko, I. V. Kashin, O. M. Sotnikov, M. V. Valentyuk, A. I. Lichtenstein³: Correlation effects in insulating surface nanostructures*
- [3] *Christoph Wolf, Fernando Delgado, José Reina, Nicolás Lorente: Efficient Ab Initio Multiplet Calculations for Magnetic Adatoms on MgO. The Journal of Physical Chemistry, 2020.*
- [4] *A. Abragam, B. Blaeney : Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Clarendon Press, Oxford, 1986.*
- [5] *A. Ferrón, J. L. Lado, J. Fernández-Rossier¹: Electronic properties of transition metal atoms on Cu₂N/Cu(100). PHYSICAL REVIEW, 2015.*
- [6] *A. Ferrón, F. Delgado¹, J. Fernández-Rossier: Derivation of the spin Hamiltonians for Fe in MgO. New Journal of physics, 2015.*