

13.1

## Магнитные состояния в модели поверхностного димера

© С.Ю. Давыдов<sup>1</sup>, О.В. Посредник<sup>2</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: Sergej\_Davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 16 октября 2021 г.

Принято к публикации 18 октября 2021 г.

Для электронов адсорбированной частицы и атома подложки, составляющих поверхностный димер, учтены эффекты внутриатомного и межатомного кулоновского взаимодействия. При этом рассматриваются два случая: адсорбция магнитной частицы на немагнитном металле и адсорбция немагнитной частицы на магнитном металле. Аналитические выражения для намагниченности поверхностного димера получены для режимов его слабой и сильной связи с подложкой.

**Ключевые слова:** адсорбат, субстрат, число заполнения, намагниченность.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.03.51975.19031

Твердотельный подход к модельному описанию адсорбции сводится к задаче о взаимодействии локального состояния адсорбируемого атома с континуумом состояний субстрата [1,2]. Такой подход будем называть стандартной моделью адсорбции (СМА). В работах [3,4] было предложено более детальное описание — модель поверхностного димера (МПД), где адсорбционная система представлялась в виде „суммы“ поверхностной молекулы, образованной адсорбируемой частицей и ближайшим поверхностным атомом, и остальной подложки. Вообще говоря, кластерный подход к проблеме адсорбции не нов (см., например, [5–7]) и сводится к численным расчетам, тогда как в рамках СМА и МПД удается получить аналитические выражения. При этом приближенность полученных результатов компенсируется возможностью достаточно просто продемонстрировать механизм изучаемого явления, выявив, какие именно параметры определяют ту или иную его характеристику. Именно такая задача ставилась и в настоящей работе, целью которой было выяснить, какова намагниченность поверхностного димера при адсорбции магнитного атома на немагнитной подложке (случай *A*) и немагнитного атома на магнитной подложке (случай *B*).

Рассмотрим свободный димер, состоящий из обладающей намагниченностью частицы и поверхностного немагнитного атома подложки (случай *A*), характеризующихся одноэлектронными уровнями с энергиями  $\varepsilon_a$  и  $\varepsilon_s$ . В приближении среднего поля гамильтониан свободного димера имеет вид

$$H_{dim}^0 = \sum_{\sigma} H_{dim}^{0\sigma},$$

$$H_{dim}^{0\sigma} = w_s \hat{n}_{s\sigma} + w_{a\sigma} \hat{n}_{a\sigma} - t(s_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma} + a_{\sigma}^{\dagger} s_{\sigma}) - U_a n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} - G n_s n_a. \quad (1)$$

Здесь  $U_a$  — внутриатомное кулоновское отталкивание электронов с противоположными спинами на части-

це;  $G$  — кулоновское отталкивание электронов частицы и атома подложки;  $t$  — амплитуда (энергия) перехода электрона между частицей и поверхностным атомом;  $w_s = \varepsilon_s + G n_a$ ,  $w_{a\sigma} = \varepsilon_a + U_a n_{a-\sigma} + G n_s$ ;  $\hat{n}_{s\sigma} = s_{\sigma}^{\dagger} s_{\sigma}$  и  $\hat{n}_{a\sigma} = a_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma}$  — операторы чисел заполнения для атома и частицы;  $\sigma = (\uparrow, \downarrow)$  — проекция спина;  $s_{\sigma}^{\dagger}(s_{\sigma})$ ,  $a_{\sigma}^{\dagger}(a_{\sigma})$  — операторы рождения (уничтожения);  $\bar{n}_{a(s)} = \sum_{\sigma} \hat{n}_{a(s)\sigma}$ ,  $n_{s(a)\sigma} = \langle \hat{n}_{s(a)\sigma} \rangle$ ,  $n_{s(a)} = \langle \bar{n}_{s(a)} \rangle$ ;  $\langle \dots \rangle$  — усреднение по основному состоянию. Гамильтониану  $H_{dim}^{0\sigma}$  соответствуют функции Грина

$$G_{a(s)\sigma}^{0\sigma}(\omega) = g_{a(s)\sigma} [1 - g_{a\sigma}(\omega) g_s(\omega) t^2]^{-1}, \quad (2)$$

где  $g_s^{-1}(\omega) = \omega - w_s + i0^+$ ,  $g_{a\sigma}^{-1}(\omega) = \omega - w_{a\sigma} + i0^+$ ,  $\omega$  — энергетическая переменная. Уровни димера, определяемые полюсами функций Грина (2), равны  $\omega_{\sigma}^{\pm} = \bar{w}_{\sigma} \pm R_{\sigma}$ ,  $R_{\sigma} = \sqrt{\Delta_{\sigma}^2 + t^2}$ , где  $\bar{w}_{\sigma} = (w_{a\sigma} + w_s)/2$  и  $\Delta_{\sigma} = (w_{a\sigma} - w_s)/2$ .

Учтем теперь наличие подложки. В пределе слабой связи димер–подложка ( $\Gamma(\omega) \ll t$ ) по аналогии с [3,4] легко показать, что плотности состояний эпитаксиального димера (эпидимера)  $\rho_{\sigma}^{dim}(\omega)$  и его компонентов  $\rho_{a(s)\sigma}(\omega)$  могут быть представлены в виде

$$\rho_{a(s)\sigma}(\omega) = D_{\sigma}^{\pm} \rho_{\sigma}^{\pm}(\omega) + D_{\sigma}^{\mp} \rho_{\sigma}^{\mp}(\omega),$$

$$\rho_{\sigma}^{dim}(\omega) = \rho_{\sigma}^{+}(\omega) + \rho_{\sigma}^{-}(\omega),$$

$$D_{\sigma}^{\pm} = (1 \pm \Delta_{\sigma}/R_{\sigma})/2,$$

$$\rho_{\sigma}^{\pm}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{(\omega - \omega_{\sigma}^{\pm} - \Lambda(\omega))^2 + \Gamma^2(\omega)}. \quad (3)$$

Здесь  $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_s(\omega)$  является функцией уширения локальных уровней  $\omega_{\sigma}^{\pm}$  димера, а функция  $\Lambda(\omega) = V^2 P \int_{-\infty}^{\infty} \rho_s(\omega') (\omega - \omega')^{-1} d\omega'$  определяет сдвиг этих уровней ( $\rho_s(\omega)$  — плотность состояний подложки,

$V$  — матричный элемент взаимодействия уровней  $\omega_\sigma^\pm$  с континуумом состояний подложки,  $P$  — символ главного значения). Для дальнейшего анализа нужно конкретизировать подложку, задав функцию  $\rho_s(\omega)$ .

Рассмотрим адсорбцию на  $sp$ -металле. Положив  $\rho_s(\omega) = \rho_m = \text{const}$  (модель Андерсона [1,2]), получим  $\Gamma(\omega) = \Gamma_m = \pi V^2 \rho_m$  и  $\Lambda(\omega) = \Lambda_m = 0$ . Тогда плотности состояний компонентов эпидимера  $\rho_{a(s)\sigma}^m(\omega)$  представляют собой сумму двух лоренцевых контуров  $\rho_{m\sigma}^\pm(\omega) = \Gamma_m / \pi [(\omega - \omega_\sigma^\pm)^2 + \Gamma_m^2]$  с весовыми множителями  $D_\sigma^\pm$  [3,4]. При нулевой температуре числа заполнения  $n_{m\sigma}^\pm = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho_{m\sigma}^\pm(\omega) d\omega$  (где  $\varepsilon_F$  — уровень Ферми системы), откуда получаем  $n_{m\sigma}^\pm = (1/\pi) \text{arccot}[(\omega_\sigma^\pm - \varepsilon_F)/\Gamma_m]$  [3,4]. Введем числа заполнения эпидимера  $n_{m\sigma}^{dim} = n_{m\sigma}^+ + n_{m\sigma}^-$ ,  $n_m^{dim} = \sum_\sigma n_{m\sigma}^{dim}$  и его намагниченность  $m_m^{dim} = n_{m\uparrow}^{dim} - n_{m\downarrow}^{dim}$  и выясним условия, при которых  $m_m^{dim} \neq 0$ . Положив  $\varepsilon_s + \varepsilon_a + 2G + U_a/2 = 0$ ,  $n_a = n_{a\uparrow} + n_{a\downarrow}$ ,  $m_a = n_{a\uparrow} - n_{a\downarrow}$  и  $U_a^\pm = U_a(n_a - 1 \pm m_a)/2$ , получим

$$2\bar{w}_{\uparrow,\downarrow} = G(n_a + n_s - 2) + U_a^\mp,$$

$$2\Delta_{\uparrow,\downarrow} = \varepsilon_a - \varepsilon_s + G(n_s - n_a) + U_{aa}^\mp.$$

Если  $\varepsilon_F = 0$ , то переход заряда между эпидимером и субстратом отсутствует, так что  $n_a + n_s = 2 = n_m^{dim}$ . Тогда  $2\bar{w}_{\uparrow,\downarrow} = U_a^\mp$  и  $2\Delta_{\uparrow,\downarrow} = \varepsilon_a - \varepsilon_s - 2G(n_a - 1) + U_{aa}^\mp$ .

Рассмотрим ситуацию, когда  $\omega_\sigma^- < 0$ ,  $\omega_\sigma^+ > 0$  и  $|\omega_\sigma^\pm|/\Gamma_m \gg 1$ . Тогда, полагая  $1 \gg |m_a| \neq 0$ , в первом приближении по малому параметру  $\Gamma_m/|\omega_\sigma^\pm|$  получим

$$m_m^{dim}/m_a \approx \frac{U_a \Gamma_m}{\pi(t^2 + \Delta_{0a}^2 - \bar{w}_{0a}^2)} \left( 1 - \frac{2\Delta_{0a} \bar{w}_{0a}}{t^2 + \Delta_{0a}^2 - \bar{w}_{0a}^2} \right), \quad (4)$$

где  $\bar{w}_{0a}$  и  $\Delta_{0a}$  равны  $\bar{w}_{a\sigma}$  и  $\Delta_{a\sigma}$  при  $m_a = 0$ . При  $t^2 \gg \Delta_{0a}^2 - \bar{w}_{0a}^2$  имеем  $m_m^{dim}/m_a \approx U_a \Gamma_m / \pi t^2$ . Так как  $U_a \sim t$  (см., например, [8,9]), получаем  $m_m^{dim}/m_a \ll 1$ . Значение  $m_a$  определяется из уравнения

$$m_a = (1/\pi) [\text{arctg}(w_{a\downarrow}/\Gamma_m) - \text{arctg}(w_{a\uparrow}/\Gamma_m)], \quad (5)$$

где  $w_{a\uparrow,\downarrow} = U_a(n_a - 1 \mp m_a)/2 - G n_a - \varepsilon_s$ . Будем считать, что  $|m_a| \ll 1$ . При  $|w_{a\sigma}|/\Gamma_m \gg 1$  и  $w_{a\uparrow} w_{a\downarrow} > 0$  получим

$$m_a \approx (1/\pi) \text{arctg}(m_a \Gamma_m U_a / w_{0a}^2),$$

отсюда условием существования ненулевого спинового момента  $m_a$  является выполнение неравенства  $\Gamma_m U_a / \pi w_{0a}^2 < 1$ . При  $|w_{a\sigma}|/\Gamma_m \ll 1$  получаем неравенство  $\pi \Gamma_m / U_a < 1$ . Последнее неравенство совпадает с результатом задачи о локализованном магнитном моменте в немагнитном металле (см., например, рис. 4 в [10] или рис. 18.3 в [11] при  $x = 0.5$ ), т.е. с результатами СМА.

Перейдем к пределу сильной связи димера с металлической  $sp$ -подложкой ( $\Gamma_m \gg t$ ). Обобщая результаты

работы [4], в нулевом по  $t^2/\Gamma_m^2$  приближении при  $\varepsilon_F = 0$  имеем

$$n_{a(s)\sigma} \approx (1/\pi) \text{arccot}(w_{a(s)\sigma}/\Gamma_m), \quad (6)$$

что соответствует адсорбции не взаимодействующих друг с другом частицы и поверхностного атома. Таким образом, получаем  $m_m^{dim} \approx m_a$ , где  $m_a$  определяется из уравнения (5). Следовательно, при переходе от режима сильной связи к режиму слабой связи димера с металлической подложкой величина его дипольного момента  $|m_m^{dim}|$  убывает от  $|m_m^{dim}/m_a| \sim 1$  до  $|m_m^{dim}/m_a| \ll 1$ .

Со времен ранних работ Фриделя и Андерсона [11,12], на основе которых строится СМА [1,2], известно, что  $sp$ -металл подавляет спиновый момент примесного атома. Сделанные оценки показали, что тот же эффект имеет место и в МПД. В отличие от СМА, однако, МПД позволяет получить информацию о наведенной намагниченности поверхностного атома подложки, не прибегая при этом к дополнительным расчетам. Такая информация, к сожалению, отсутствует в работах по адсорбции одиночных магнитных атомов [13–15] и монослоев [16] на немагнитной подложке. Отметим, что адсорбированные тримеры магнитных атомов могут выступать как наномангниты [17].

Пусть теперь немагнитная частица адсорбирована на магнитном переходном металле (МПМ) (случай  $B$ ). Тогда выражения (1) и (2) для свободного димера остаются справедливыми, если для всех параметров поменять местами нижние индексы  $a$  и  $s$ . Для плотности состояний  $\rho_{d\sigma}(\omega)$   $d$ -зоны МПМ примем модель Фриделя:  $\rho_{d\sigma}(\omega) = 5/W_d$  при  $|\omega - \omega_{d\sigma}| \leq W_d/2$  и 0 при  $|\omega - \omega_{d\sigma}| > W_d/2$ , где  $W_d$  — ширина  $d$ -зоны,  $\omega_{d\sigma}$  — центр подзоны для спиновой проекции  $\sigma$ . Полагая  $\Gamma_d = 5\pi V^2/W_d$ , легко показать [18], что функция сдвига уровней  $\omega_\sigma^\pm$  равна  $\Lambda_{d\sigma} = (\Gamma_d/\pi) \ln |f_+/f_-|$ , где  $f_\pm = \omega - \omega_{d\sigma} \pm W_d/2$ . Проводя выкладки, аналогичные сделанным выше, в режиме слабой связи димера с МПМ-подложкой ( $\Gamma_d \ll t$ ) вместо чисел заполнения  $n_{m\sigma}^\pm$  имеем

$$n_{d\sigma}^\pm = (1/\pi) \text{arccot}[(\tilde{\omega}_\sigma^\pm - \varepsilon_F)/\Gamma_d],$$

где  $\tilde{\omega}_\sigma^\pm = \omega_\sigma^\pm + \Lambda_{d\sigma}(\omega_\sigma^\pm)$ . Окончательно получим выражение (4), где в левой части стоит отношение  $m_m^{dim}/m_s$ , а в правой части нужно заменить  $\Gamma_m$  на  $\Gamma_d$ ,  $U_a$  на  $U_s$ ,  $\bar{w}_{0a}$  на  $\bar{w}_{0s}$  и  $\Delta_{0a}$  на  $\Delta_{0s}$ . Аналогичным образом для режима сильной связи ( $\Gamma_d \gg t$ ) получим выражение (6) с теми же заменами параметров.

В работе [19] рассматривалось влияние адсорбции водорода и кислорода на магнитные свойства монослоя железа, сформированного на  $\text{Ir}(001)$ , и было показано, что это влияние существенно. К сожалению, вопрос о наведенной подложкой намагниченности атомов Н и О в работе не ставился. Таким образом, как и в [13–17] (случай  $A$ ), вопрос о наведенной намагниченности не ставится. Это обстоятельство исключает прямое сравнение результатов таких работ с полученными в рамках МПД результатами.

Итак, в настоящей работе в дополнение к межатомно-му кулоновскому отталкиванию, способствующему межатомному переходу заряда [4], мы учли внутриатомное отталкивание, ведущее к спиновой поляризации поверхностного димера. Полученные для металлов результаты можно обобщить не только на случай массивных полупроводниковых (диэлектрических) подложек [2], но и на случай двумерных графеноподобных структур [3,4], в связи с чем отметим растущий интерес к исследованию адсорбции магнитных атомов на графене [20–22].

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S.G. Davison, K.W. Sulston, *Green-function theory of chemisorption* (Springer, Berlin, 2006).
- [2] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин, ФТТ, **49** (8), 1508 (2007). [S.Yu. Davydov, S.V. Troshin, Phys. Solid State, **49** (8), 1583 (2007). DOI: 10.1134/S1063783407080318].
- [3] С.Ю. Давыдов, А.В. Зубов, А.А. Лебедев, Письма в ЖТФ, **45** (9), 40 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.09.47713.17730 [S.Yu. Davydov, A.V. Zubov, A.A. Lebedev, Tech. Phys. Lett., **45** (5), 461 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019050043].
- [4] С.Ю. Давыдов, А.В. Зубов, А.А. Лебедев, Письма в ЖТФ, **45** (18), 21 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.18.48232.17895 [S.Yu. Davydov, A.V. Zubov, A.A. Lebedev, Tech. Phys. Lett., **45** (9), 924 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019090207].
- [5] C. Romero-Muñiz, A. Nakata, P. Pou, D.R. Bowler, T. Miyazaki, R. Pérez, J. Phys.: Condens. Matter, **30**, 505901 (2018). DOI: 10.1088/1361-648X/aaec4c
- [6] T. Szilvási, B.W.J. Chen, M. Mavrikakis, Comput. Mater., **5**, 101 (2019). DOI: 10.1038/s41524-019-0240-x
- [7] X. Wei, C.-M. Wu, Y.-R. Li, Phys. Chem. Chem. Phys., **22**, 10123 (2020). DOI: 10.1039/x0xx00000x
- [8] W.A. Harrison, Phys. Rev. B, **27**, 3592 (1983). DOI: 10.1103/PhysRevB.27.3592
- [9] W.A. Harrison, Phys. Rev. B, **31**, 2121 (1985). DOI: 10.1103/PhysRevB.31.2121
- [10] P.W. Anderson, Phys. Rev., **124**, 41 (1961). DOI: 10.1103/PhysRev.124.41
- [11] Ч. Киттель, *Квантовая теория твердых тел* (Наука, М., 1967), гл. 18.
- [12] Т. Мория, *Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами* (Мир, М., 1988), гл. 6.
- [13] C. Etz, J. Zabloudil, P. Weinberger, E.Y. Vedmedenko, Phys. Rev. B, **77**, 184425 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.184425
- [14] H. Brune, P. Gambardella, Surf. Sci., **603**, 1812 (2009). DOI: 10.1016/j.susc.2008.11.055
- [15] O. Sipiř, S. Bornemann, H. Ebert, J. Minar, J. Phys.: Condens. Matter, **26**, 196002 (2014). DOI: 10.1088/0953-8984/26/19/196002
- [16] L. Tan, L. Wang, T. Min, RSC Adv., **9**, 41099 (2019). DOI: 10.1039/c9ra08541f
- [17] J. Hermenau, J. Ibañez-Azpiroz, Chr. Hübner, A. Sonntag, B. Baxevanis, K.T. Ton, M. Steinbrecher, A.A. Khajetoorians, M. dos Santos Dias, S. Blügel, R. Wiesendanger, S. Lounis, J. Wiebe, Nature Commun., **8**, 642 (2017). DOI: 10.1038/s41467-017-00506-7
- [18] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник, Письма в ЖТФ, **47** (11), 37 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.11.51006.18650
- [19] F. Maca, J. Kudrnovsky, V. Drchal, J. Redinger, Phys. Rev. B, **88**, 045423 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.045423
- [20] M. Manadé, F. Viñes, F. Illas, Carbon, **95**, 642 (2015). DOI: 10.1016/j.carbon.2015.08.072
- [21] R. Pétuya, A. Arnau, Carbon, **116**, 599 (2017). DOI: 10.1016/j.carbon.2017.02.027
- [22] F. Ellinger, C. Franchini, V. Bellini, Phys. Rev. Mater., **5**, 014406 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.5.014406