



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Magnetism of a single atom

Otte, A.F.

Citation

Otte, A. F. (2008, March 19). *Magnetism of a single atom*. *Casimir PhD Series*. LION, AMC research group, Faculty of Science, Leiden University. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/12660>

Version: Corrected Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/12660>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Samenvatting

Vrijwel alle eigenschappen die een vaste stof maken tot wat het is vinden hun grondslag op de schaal van de kleinste bouwsteen waaruit die stof is opgebouwd: het atoom. Dit geldt bijvoorbeeld voor soortelijke warmte (hoe makkelijk de atomen in trilling kunnen worden gebracht) en elektrische weerstand (in hoeverre ze hun elektronen loslaten), maar ook voor heel basale kenmerken als hardheid (hoe stevig de atomen aan elkaar gebonden zijn) en kleur (welke golflengten van het licht hun elektronen kunnen opnemen en welke niet). Een eigenschap die hier zonder meer bij hoort is magnetisme.

Of een atoom magnetisme kan vertonen wordt bepaald door de opvulling van de elektronschillen in het atoom. Ieder elektron heeft een gelijke hoeveelheid *spin*, de drager van magnetisme, maar in volledig opgevulde schillen heffen de spins van de elektronen elkaar exact op. Ook in het geval van deels gevulde schillen is magnetisme vaak uitgesloten doordat de overgebleven spin wordt ‘verbruikt’ in een chemische binding met een buuratoom. Niettemin is er een aantal atomen dat één of meer ongecompenseerde spins heeft, veelal door een onvolledig gevulde *d*-schil. Hiervan zijn ijzer, kobalt en nikkel de meest bekende voorbeelden, hoewel o.a. ook titanium en mangaan ertoe behoren.

De experimenten die in dit proefschrift worden beschreven laten zien hoe het magnetisme van één enkel atoom toegankelijk kan worden gemaakt – in eerste instantie voor wetenschappelijke studie maar op lange termijn wellicht ook voor technologische doeleinden. Toegang tot individuele atomen is al enige tijd mogelijk dankzij de ontwikkeling van de *Scanning Tunneling Microscope* (STM) in 1981. Hierin worden atomen afgetast door een scherpe naald waarmee ze niet alleen kunnen worden waargenomen, maar zelfs met uiterste precisie kunnen worden verplaatst. Dit revolutionaire instrument – de uitvinders Binnig en Rohrer ontvingen al in 1986 de Nobelprijs – vormt samen met de daarvan afgeleide *Atomic Force Microscope* (AFM) het voornaamste gereedschap voor nanotechnologisch onderzoek.

Om vervolgens ook de spin van een atoom te detecteren gebruiken we een veel recenter techniek (2004), Spin Excitatie Spectroscopie. Deze techniek is gebaseerd op een vertrouwd principe: magnetisme is weliswaar niet direct zichtbaar, maar je kunt het wel ‘voelen’. Door een alledaagse magneet op verschillende manieren uit zijn rusttoestand te halen (bijvoorbeeld door deze los te trekken van een koelkastdeur of op een andere magneet rond te draaien) en steeds te registreren hoeveel moeite dat kost (of fysisch: hoeveel arbeid daar-

voor moet worden verricht), kun je na enige inspanning een beeld vormen van zowel de magnetisatiesterkte als -richting van deze magneet. Iets soortgelijks kunnen we doen met een atomaire spin, hoewel er één belangrijk verschil is: doordat een spin zich gedraagt volgens de wetten van de quantummechanica is het aantal excitatiemogelijkheden beperkt. Met andere woorden, een spin kan niet op iedere willekeurige manier uit zijn grondtoestand worden gehaald, maar slechts via een paar exact gedefiniëerde overgangen. Deze eigenschap blijkt bijzonder goed van pas te komen om een nauwkeurig kwantitatief inzicht te krijgen in het gedrag van een spin.

Spin Excitatie Spectroscopie werkt als volgt. Een magnetisch atoom wordt op een dunne (één atoomlaag dik) isolerende laag geplaatst die het atoom scheidt van een metallische ondergrond. Hierdoor wordt voorkomen dat het atoom al te veel hybridiseert met de geleidingselektronen in het metaal, zodat het karakter van een geïsoleerde spin behouden blijft. Vervolgens wordt de STM-naald vlak boven het atoom gepositioneerd (slechts enkele tienden van een nanometer) waardoor elektronen vanuit de naald naar het atoom kunnen ‘tunnelen’. Door nu een steeds groter spanningsverschil aan te leggen tussen de naald en het oppervlak waarop het atoom ligt, nemen elektronen met steeds meer energie deel aan deze tunnelstroom. Op een gegeven moment hebben de elektronen voldoende energie beschikbaar om een door de quantummechanica toegestane excitatie van de spin op het atoom uit te voeren, hetgeen resulteert in een plotselinge verandering (doorgaans een toename) in de elektrische geleiding. Door te registreren bij welke spanningen dit gebeurt, kunnen we de energieën van zulke excitaties achterhalen. Bij deze toegestane excitaties gaat het overigens altijd om gehele of gedeeltelijke rotaties van de spin.

Dit alles vindt plaats bij extreem lage temperatuur. Hiervoor zijn twee redenen: allereerst om ervoor te zorgen dat de atomen op hun plaats blijven liggen, en ten tweede om een voldoende hoge energieresolutie te garanderen. Door de temperatuur te verlagen beperken we de spreiding in elektronenergiën waardoor er een zo eenduidig mogelijke relatie tussen spanning en energie ontstaat. Aangezien verschillende spinexcitaties in sommige gevallen minder dan 1 meV uit elkaar liggen is een hoge resolutie van groot belang. De experimenten in dit proefschrift werden uitgevoerd bij een temperatuur van 0.5 K in een speciale STM die wordt gekoeld met behulp van vloeibaar helium-3, de lichtere variant van helium. In **hoofdstuk 1** worden twee van dit soort apparaten beschreven.

Als ondergrond voor onze spin-excitatie experimenten gebruikten we een mono-atomaire laag kopernitride (Cu_2N) die gegroeid was op Cu(100), één van de facetten van een koperkristal. De karakterisatie van dit oppervlak is het onderwerp van **hoofdstuk 2**. Cu_2N blijkt om verschillende redenen bijzonder geschikt te zijn: het is relatief eenvoudig te prepareren en de dikte van de scheidingslaag biedt een ideale combinatie van enerzijds ontkoppeling en anderzijds transparantie voor geleidingselektronen, wat van groot belang is voor het goed functioneren van de STM. Daarnaast binden atomen van de magnetische elementen ijzer (Fe), mangaan (Mn) en kobalt (Co), die in onze experi-

menten centraal staan, uiterst reproduceerbaar op specifieke lokaties op Cu_2N (namelijk precies bovenop de Cu atomen) en kunnen ze eenvoudig worden verplaatst zonder het oppervlak te beschadigen. Dit laatste is overigens zeker niet vanzelfsprekend: bijna twee decennia na de eerste succesvolle demonstratie van ‘atoom-manipulatie’ is slechts een handvol oppervlakken bekend waarop atomen betrouwbaar kunnen worden rondgeschoven.

Hoofdstuk 3 staat in het teken van de magneto-kristallijne anisotropie die atomen ondervinden wanneer zij op Cu_2N worden geplaatst. Anisotropie speelt een belangrijke rol in magnetisme. Als een spin zich in een volledig isotrope omgeving bevindt zijn alle richtingen gelijk en kan het onmogelijk een magnetisatie-as kiezen. Er is dan geen noord- of zuidpool en dus ook geen magnetisme. Pas als de isotropie wordt verbroken – bijvoorbeeld door de aanwezigheid van een kristalstructuur – kan er sprake zijn van een voorkeursrichting voor magnetisatie. Ook hiervoor blijkt Cu_2N ideaal: een atoom dat bovenop één van de Cu atomen van Cu_2N is gebonden heeft in de ene richting twee stikstof (N) atomen als burens terwijl in de richting loodrecht daarop het atoom wordt begrensd door twee ‘vacatures’ (plekken in het oppervlak waar atomen lijken te ontbreken). Hierdoor wordt de lokale omgeving anisotroop.

Door de spin-excitaties van Fe en Mn atomen in deze situatie te bestuderen, en met name door te onderzoeken hoe de energieën van deze excitaties veranderen wanneer we een magnetisch veld aanleggen langs de verschillende symmetrieassen van het kristal, kunnen we de magnetische anisotropie in kaart brengen. Ook kunnen we de exacte hoeveelheid spin op het atoom vaststellen. Zo blijkt het dat een Mn atoom een spinwaarde van $\frac{5}{2}$ heeft (ofwel 5 ongecompenseerde elektronspins in de *d*-schil) die hij bij voorkeur loodrecht op het Cu_2N oppervlak richt, hoewel deze voorkeur erg licht is. Een veel sterker anisotropie-effect doet zich voor bij Fe met een spinwaarde van 2 (4 elektron-spins). Hier richt de spin zich bij voorkeur in de richting van de naastgelegen N atomen en kost het behoorlijk veel energie (zo’n 6 meV) om hem 90° daarvandaan te draaien.

In beide gevallen betreft het anisotropie van het zogeheten *easy-axis* type. Dit houdt in dat één magnetisatie-as geprefereerd wordt en dat het verschil in voorkeur tussen de overige twee assen relatief klein is. Dit in tegenstelling tot *hard-axis* of *easy-plane* anisotropie, waarbij de spin een uitgesproken afkeer heeft tegen één bepaalde as, maar verder weinig onderscheid maakt tussen de andere twee. Easy-axis anisotropie is de gewenste vorm voor technologische toepassingen in magnetische data-opslag, waarbij de beide polarisatierichtingen langs de voorkeurs-as de rollen van ‘0’ en ‘1’ in een bit kunnen aannemen. De spin van een Fe atoom op Cu_2N is daarmee een potentiële kandidaat voor de historische status van Eerste Atomaire Bit, hoewel de aanwezigheid van substantiële transversale anisotropie (het verschil tussen de twee overige assen) het geheel toch weer minder stabiel maakt. Ons voornaamste resultaat in deze technologische context is echter de onderzoeksmethode zelf, waarmee we demonstreren hoe de magnetische anisotropie van een atoom onomstotelijk en bovendien uiterst nauwkeurig kan worden vastgesteld.

In **hoofdstuk 4** betreden Co atomen het toneel. Deze onderscheiden zich van Fe en Mn doordat ze naast de inmiddels vertrouwde spinexcitatie stappen een scherpe resonantiepiek vertonen rond het nulniveau van de tunnelspanning. Deze resonantie schrijven we toe aan het Kondo effect: een complex samenspel van een plaatselijke spin (het Co atoom) en de collectieve spin van de geleidings-elektronen in een metaal (het onderliggende koper). Omdat het Kondo effect een ‘veel deeltjes’ effect is – alle naburige geleidings-elektronen doen er immers aan mee – is het ontzettend moeilijk een eenvoudige inzichtelijke beschrijving ervan te geven. Feitelijk komt het erop neer dat bij voldoende lage temperatuur het Co atoom er baat bij heeft voortdurend zijn ongecompenseerde elektron in te ruilen voor een elektron met tegengestelde spin waardoor deze onophoudelijk lijkt om te klappen. Het Kondo effect intrigeert wetenschappers al decennia lang en een goed begrip ervan is essentieel voor het begrijpen van magnetisme op de atomaire schaal.

In dit proefschrift richten we ons op de vraag waarom juist Co dit opmerkelijke gedrag vertoont en de andere atomen op Cu₂N niet. Om bovengenoemde resonantie mogelijk te maken moet de magnetisatie-richting omklapbaar zijn door de uitwisseling van slechts één elektron. Dit betekent dat in principe de spin niet groter dan $\frac{1}{2}$ mag zijn. Toch duiden de waargenomen spin-excitaties van Co op een grotere spin, namelijk $\frac{3}{2}$. Met behulp van de technieken uit hoofdstuk 3 kunnen we echter aantonen dat deze spin *hard-axis* anisotropie ondervindt op Cu₂N: hierdoor wordt de magnetisatie langs deze as geminimaliseerd waardoor de spinwaarde effectief reduceert tot $\frac{1}{2}$. Dit verklaart niet alleen waarom Co een Kondo resonantie heeft; het verklaart ook waarom Fe en Mn (met *easy-axis* anisotropie) het níet hebben.

Het Co atoom op Cu₂N biedt ons daarmee de unieke gelegenheid om het effect van magnetische anisotropie op een Kondo systeem te onderzoeken. Op een pure spin $\frac{1}{2}$ zou anisotropie onmogelijk invloed kunnen hebben, maar aangezien het hier feitelijk om een grotere spin gaat speelt het wel degelijk een belangrijke rol. Zo vinden we dat het aanleggen van magneetvelden langs de verschillende kristalrichtingen ook verschillende effecten in de Kondo resonantie teweeg brengt. In alle gevallen splitst de resonantiepiek in twee pieken (dat was al bekend), maar de mate van deze splitsing blijkt sterk te variëren met de veldrichting. En het interessante hierbij is dat deze richtingsafhankelijke splitsing kwantitatief kan worden beschreven enkel met behulp van eenvoudige ‘één deeltjes’ quantummechanica, dus zonder de complexiteit van het Kondo effect in rekening te brengen!

Iets soortgelijks doet zich voor wanneer een tweede spin (bijvoorbeeld een Fe atoom) op enige afstand naast het Co atoom wordt geplaatst. De spin van het Fe atoom, die zoals beschreven in hoofdstuk 3 door de kristalstructuur in een specifieke richting wordt gedwongen, creëert een effectief magnetisch veld om zich heen dat de Co spin ervaart zoals het ieder ander magnetisch veld ervaart: als opsplitsing van de Kondo resonantie. Zo kan het Co atoom gezien worden als een soort ‘nanokompas’, dat zowel de richting als sterkte van het magnetisch veld rondom één atoom lokaal kan detecteren. De juiste quantumfysische benaming voor dit verschijnsel is *exchange coupling*.

Als besluit van dit hoofdstuk presenteren we een analytisch model dat deze spinkoppeling verenigt met zowel de invloed van een extern magnetisch veld als de eerder genoemde magnetische anisotropie. Dit werkt bijzonder goed. Hoewel het aantal geëxciteerde toestanden van een gekoppelde spinstructuur veel groter is dan voor een enkele spin blijken we iedere waargenomen excitatie moeiteloos te kunnen identificeren. Hierbij maken we tevens onderscheid tussen excitaties die alleen kunnen plaatsvinden indien de STM naald zich boven het ene of juist boven het andere atoom bevindt. Dit laatste kan op termijn interessant zijn voor de ontwikkeling van een *quantum computer*, waarin het uitlezen van een enkele spin (als *quantum bit*) die deel uitmaakt van een gekoppeld spinnetwerk een essentieel onderdeel vormt.

Tot slot worden in **hoofdstuk 5** enkele open einden besproken. Om te beginnen een onderzoek naar de fysische oorsprong van de waargenomen exchange coupling tussen twee naburige spins. Door de afstand tussen de atomen te variëren vinden we de eerste aanwijzingen voor wisselwerking van het zogeheten RKKY type. Volgens dit principe is de koppeling voor verschillende afstanden afwisselend antiferromagnetisch (waarbij de spins bij voorkeur in tegengestelde richtingen wijzen) en ferromagnetisch (gelijke magnetisatie-richtingen) als gevolg van het bestaan van een korste beschikbare golflengte van de elektronen. Hoewel we een dergelijke wisseling niet direct waarnemen – de koppeling is vooralsnog enkel antiferromagnetisch – vinden we wel een bijzonder steile afname van de koppelingssterkte hetgeen een aanstaande wisseling suggereert voor iets grotere afstanden.

Ook bespreken we in dit hoofdstuk spins die langs een andere kristalrichting zijn gekoppeld (langs de N atomen in plaats van langs de vacatures). In dit geval is de wisselwerking veel sterker en vinden we bovendien een mogelijk geval van ferromagnetische koppeling tussen Fe atomen. Dit zou bijzonder interessant zijn voor de vorming van atomaire geheugenbits: door spins ferromagnetisch te koppelen zouden we de energiebarrière tussen de ‘0’ en ‘1’ toestanden kunnen verhogen terwijl we de transversale anisotropie verkleinen. Dit zou de bits veel stabiel maken zodat ze ook bij hogere temperaturen hun informatie kunnen vasthouden.

Soortgelijke koppeling langs de N atomen leidt voor Co spins in langere atoomstructuren tot een heel ander fenomeen: zowel het Kondo effect als alle spin-excitaties verdwijnen volledig! Hoewel de oorzaak hiervan volstrekt onduidelijk is, lijkt het erop dat dit het gevolg is van een verandering in het excitatiemechanisme (m.a.w., de excitaties zelf zijn nog wel mogelijk, maar niet meer toegankelijk voor tunnelende elektronen). Vervolgonderzoek hiernaar zou inzicht kunnen bieden in de rol van de verschillende elektronschillen in zowel het magnetisme van als de elektrische geleiding door atomen op Cu_2N .

We besluiten dit hoofdstuk met een poging tot het maken van een ‘spin-selectieve’ STM naald (d.w.z. een naald die enkel elektronen met één spinrichting injecteert) door het aanbrengen van een enkel magnetisch atoom aan het uiteinde van een verder niet-magnetische naald. Deze techniek zou de mogelijkheid openen om afwisselend spingevoelige en spin-ongevoelige experimenten uit

te voeren op magnetische nanosystemen. Het principe lijkt te werken, hoewel het vooralsnog onduidelijk is hoe kwetsbaar de magnetisatierichting van zulke naalden is.

Zoals de experimenten in dit proefschrift laten zien zijn technologische toepassingen van atomaire spins (data-opslag, *quantum computation*) weliswaar nog ver weg, maar zeker niet onbereikbaar. De voornaamste boodschap is echter dat eenvoudige quantummechanische spinsystemen nu relatief gemakkelijk toegankelijk zijn voor experimenteel onderzoek. De elektronspin (spin $\frac{1}{2}$) is het voorbeeldsysteem bij uitstek voor de schijnbare magie van de quantummechanica, waarbij voor iedereen de van kinds af aan zorgvuldig opgebouwde intuïtie plotseling waardeloos blijkt. De mogelijkheid om eenvoudige experimenten te doen met zo'n systeem biedt een uitstekende manier – misschien wel de enige manier – om geleidelijk een nieuwe ‘quantumintuïtie’ te ontwikkelen.